

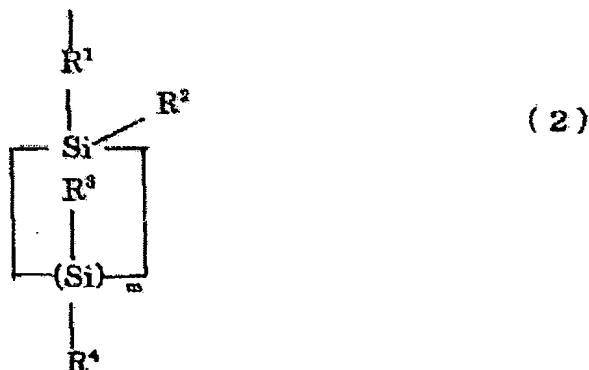
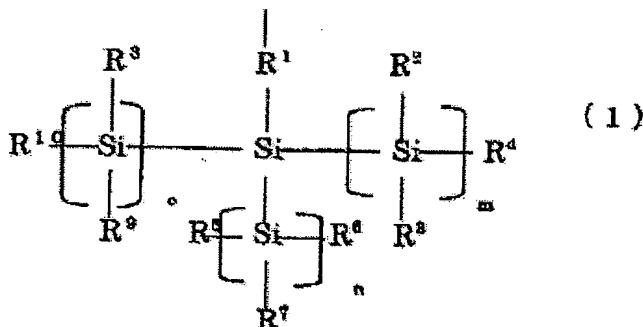
ANTIREFLECTION FILM MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD**Publication number:** JP2002107938**Publication date:** 2002-04-10**Inventor:** HATAKEYAMA JUN; KANOU TAKESHI; HASEGAWA KOJI; WATANABE TAKESHI; KUBOTA TORU; KIYOMORI AYUMI**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO**Classification:**

- International: G03F7/11; C07F7/08; C07F7/21; C08F30/08; C08K5/00; C08L1/08; C08L3/14; C08L5/00; C08L43/04; C08L63/00; C09K3/00; G02B1/04; G02B1/11; G03F7/004; G03F7/075; G03F7/40; H01L21/027; G03F7/11; C07F7/00; C08F30/00; C08K5/00; C08L1/00; C08L3/00; C08L5/00; C08L43/00; C08L63/00; C09K3/00; G02B1/04; G02B1/10; G03F7/004; G03F7/075; G03F7/40; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/11; C07F7/08; C07F7/21; C08F30/08; C08K5/00; C08L1/08; C08L3/14; C08L5/00; C08L43/04; C08L63/00; C09K3/00; G02B1/04; G02B1/11; G03F7/004; G03F7/075; G03F7/40; H01L21/027

- European:**Application number:** JP20000300650 20000929**Priority number(s):** JP20000300650 20000929**Report a data error here****Abstract of JP2002107938**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection film material having a high etching selectivity ratio to a resist, that is, a high etching speed and to provide a pattern forming method by which an antireflection film layer is formed on a substrate using the antireflection film material.

SOLUTION: The antireflection film material contains a compound having a substituent of formula (1) or (2) [where R1 is a 1-10C linear, branched or cyclic alkylene; R2-R10 are each H, a 1-20C linear, branched or cyclic optionally fluorine substituted alkyl, a 6-20C aryl or a 1-6C trialkylsilyl; 0<=m<=10; 0<=n<=10; 0<=o<=10 and 1<=(m+n+o)<10].

**Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-107938

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/11
C07F 7/08
C07F 7/21
C08F 30/08
C08K 5/00
C08L 1/08
C08L 3/14
C08L 5/00
C08L 43/04
C08L 63/00
C09K 3/00
G02B 1/04
G02B 1/11
G03F 7/004
G03F 7/075
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-300650

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN

KANOU TAKESHI

HASEGAWA KOJI

WATANABE TAKESHI

KUBOTA TORU

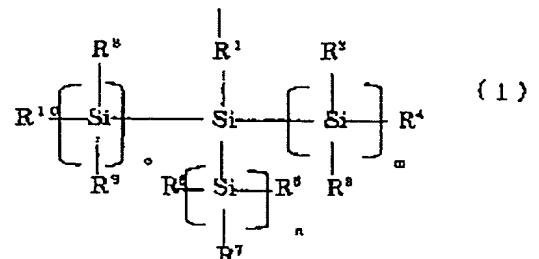
KIYOMORI AYUMI

(54) ANTIREFLECTION FILM MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection film material having a high etching selectivity ratio to a resist, that is, a high etching speed and to provide a pattern forming method by which an antireflection film layer is formed on a substrate using the antireflection film material.

SOLUTION: The antireflection film material contains a compound having a substituent of formula (1) or (2)



[where R1 is a 1-10C linear, branched or cyclic alkylene; R2-R10 are each H, a 1-20C linear, branched or cyclic optionally fluorine substituted alkyl, a 6-20C aryl or a 1-6C trialkylsilyl; 0≤m≤10; 0≤n≤10; 0≤o≤10 and 1≤(m+n+o)<10].

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

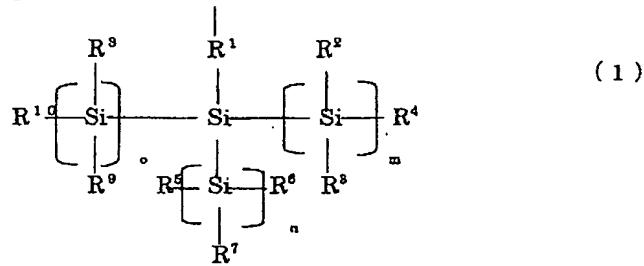
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

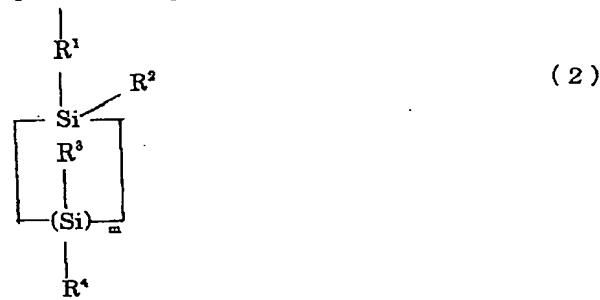
[Claim(s)]

[Claim 1] An antireflection film material containing a compound which has a substituent expressed with the following general formula (1) or (2).

[Formula 1]



[Formula 2]



[-- here -- R¹ -- the straight chain shape of the carbon numbers 1-10, and a branched state or annular alkylene group. R² - R¹⁰ are the alkyl groups, the aryl groups of the carbon numbers 6-20, or the trialkylsilyl groups of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with a hydrogen atom, the straight chain shape of the carbon numbers 1-20, and a branched state or annular fluorine atom. m -- zero -- <= -- m -- <= -- ten -- n -- zero -- <= -- n -- <= -- ten -- o -- zero -- <= -- o -- <= -- ten -- one -- <= (m+n+o) -- <= -- ten -- it is --] [Claim 2] A compound

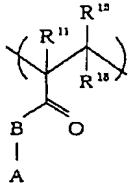
which it has a substituent expressed with the general formula (1) or (2) A carboxyl group, A carboxylic amide group, a sulfone group, a sulfonic acid amide group, an alcoholic hydroxyl group, The antireflection film material according to claim 1 which is a compound which has any one sort in a phenolic hydroxyl group or an amino group, or two sorts or more, and is characterized by replacing a hydrogen atom of these bases by a substituent expressed with the general formula (1) or (2).

[Claim 3]The antireflection film material according to claim 1, wherein a compound which has a substituent expressed with the general formula (1) or (2) is a high molecular compound which has a repeating unit.

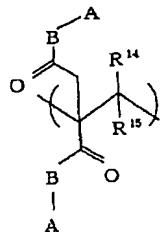
[Claim 4]The antireflection film material according to claim 3, wherein a repeating unit of a high molecular compound is what is expressed with a following general formula (3), (4), (5), (6), (7), (8), or (9).

[Formula 3]

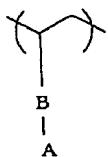
(3)

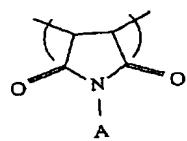


(4)

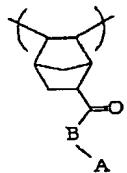


(5)

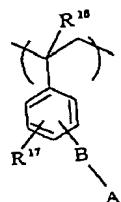




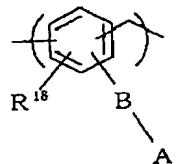
(6)



(7)



(8)



(9)

[-- the substituent and B to which A is expressed with the general formula (1) or (2) here -- an oxygen atom or a $-NR$ -basis (R ^{and} -- a hydrogen atom.) A certain R^{11} - R^{16} show a hydrogen atom or a methyl group by an alkyl group with 1-4 carbon atoms, and R^{17} and R^{18} are a hydrogen atom or the straight chain shape of the carbon numbers 1-8, and a branched state and annular alkyl group.][Claim 5]The antireflection film material according to claim 3, wherein a high molecular compound is a kind in polysaccharide which is cellulose, amylose, pullulan, or dextran.

[Claim 6]The antireflection film material according to claim 1, wherein a compound which has a substituent expressed with the general formula (1) or (2) is a low molecular weight compound of the molecular weights 200-2,000.

[Claim 7](A) An antireflection film material given in any 1 paragraph of claims 3 thru/or 5 which are further characterized by containing the (B) organic solvent, the (C) cross linking agent, and the (D) acid generator in addition to a high molecular compound.

[Claim 8](A) The antireflection film material according to claim 6 which is further characterized by containing the (B) organic solvent, the (C) cross linking agent, and the (D) acid generator in

addition to a low molecular weight compound.

[Claim 9]The antireflection film material containing a low molecular weight compound of claim 6 according to claim 7.

[Claim 10]An antireflection film material given in any 1 paragraph of claims 1-9 is applied on a substrate, Carry out bake, form an acid-resisting membrane layer, and photoresist liquid is applied on it, A pattern formation method irradiating a patterns circuit field with radiation, developing negatives with a developing solution, forming [it prebakes and forming a photoresist film layer,] a resist pattern, using a photoresist layer as a mask with a dry etching system, and processing an acid-resisting membrane layer and a substratum substrate.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention]With this invention preferred as an antireflection film material used for micro processing in manufacturing processes, such as a semiconductor device. The far ultraviolet ray using the antireflection film material and this which use as the main ingredients the compound containing the substituent containing a silicon atom, ArF excimer laser light (193 nm), F₂ excimer laser beam (157 nm), It is related with the suitable resist pattern formation method for Kr₂ excimer laser beam (146 nm) and Ar₂ excimer laser beam (126 nm) exposure, and the integrated circuit pattern formation method to a substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art]While the minuteness making of the pattern rule is called for with high integration and high-speed-izing of LSI in recent years, in the light beam exposure used as present general-purpose art, the limit of the essential resolution originating in the wavelength of a light source is approached. As exposing light used in the case of resist pattern formation, the light beam exposure which uses g line (436 nm) or i line (365 nm) of a mercury-vapor lamp as a light source is used widely, and has been validated as a means for the further minuteness making by the method of carrying out short wavelength formation of the exposing light. For this reason, instead of i line (365 nm), the KrF excimer laser (248 nm) of short wavelength came to be used for the mass production process of the 64 M bit DRAM processing method as an exposure light source. However, the light source of short wavelength is needed more for manufacture of the degree of location 256M which needs still more detailed processing technology (a working dimension is 0.2 micrometer or less), and DRAM beyond 1G, and the lithography especially using an ArF excimer laser (193 nm) has been examined.

[0003]In the stage in early stages of KrF lithography, the stepper of the combination of an achromatic lens or a catoptric system, and broadband light was developed. However, since the

accuracy of the catoptric system of an achromatic lens or an aspheric surface was not enough, monochromatic light and the combination of the dioptric system lens became in use. The entering light and the catoptric light from a substrate interfering in single wavelength exposure generally, and generating a standing wave is the phenomenon known well for many years. It is also known that the phenomenon called the halation by light condensed or reflecting with unevenness of a substrate will occur. Both of standing waves and halation caused size fluctuations, such as line width of a pattern, collapse of shape, etc. Use of coherent monochromatic light made a standing wave and halation amplify further with short wavelength formation. For this reason, the method of covering with an antireflection film the method, the resist upper surface, and the substrates face which put an extinction agent into resist as a method of stopping halation and a standing wave was proposed. The problem which a standing wave and halation exert on pattern dimension change aggravated with advance of the short wavelength formation of wavelength in recent years, and minuteness making, and it became impossible however, to correspond by the method of putting in an extinction agent, as above-mentioned.

[0004]The upper transmission type antireflection film has an effect only in reduction of a standing wave theoretically, and there is no effect in halation. In the refractive index 1.8 of the resist of a polyhydroxy styrene system which is made ideal [the refractive index of the upper antireflection film for setting a standing wave to 0 / the square root of the refractive index of resist], and is used by KrF, 1.34 is ideal value.

In the alicycle fellows system acrylic resist refractive index 1.6 used for ArF, ideal value is 1.27. Although the material which has such a low refractive index is limited to the material of a perfluoro system, it is needed that the upper antireflection film is a water-soluble material at the time of alkaline development since the direction which can exfoliate is advantageous in process. If a hydrophilic substituent is introduced in order to make hydrophobic high perfluoro system material into water solubility dramatically, a refractive index will increase and it will become around 1.5 values in around 1.42 and ArF in KrF. When KrF lithography performs patterning of 0.20 micrometer or less, it is impossible for this reason, to suppress the influence of a standing wave only in the combination of an extinction agent and the upper antireflection film. In ArF, it is thought that it will become important for said reason to cover the ground of resist with an antireflection film if the effect of the upper antireflection film can hardly be expected but management of line width will become severe by reduction of the further line width also in KrF from now on.

[0005]By setting the material of the optimal refractive index (n value) and an absorbancy index (k value) as suitable thickness, the antireflection film of the ground of resist can reduce the reflection from a substrate to 1% or less, and, in the case of high reflective substrates [bottom / of it /, such as polysilicon and aluminum,], can demonstrate a very big effect. For

example, if the refractive indices of resist are an exposure wavelength of 248 nm, $n= 1.5$, $k= 0.55$, and 55 nm of thickness as 1.8, reflectance will be 0.5% or less (refer to drawing 1). However, when a ground has a level difference, the thickness of an antireflection film is sharply changed on a level difference. since not only the absorption of light but cross protection is used for the acid-resisting effect of a ground, the acid-resisting effect of the first base that is 50-60 nm with strong cross protection is also so high, but reflectance is sharply changed by change of thickness. Although the material which raised the molecular weight of the base resin used for an antireflection film material, suppressed the thickness fluctuations on a level difference, and improved conformal nature is proposed (JP,10-69072,A), if the molecular weight of base resin becomes high, The problem and the problem of it becoming impossible to filter a pinhole becomes easy to generate behind a spin coat, Viscosity change arises temporally, and the problem that thickness changes, and the problem that a crystal thing deposits at the tip of a nozzle arise, and since it said that it was limited to a level difference with comparatively low height, omnipotent cannot demonstrate conformal nature.

[0006]Then, thickness of an antireflection film is thickened and the way change of the reflectance by thickness fluctuations adopts the comparatively small thickness (not less than 100 nm) of the 2nd more than base is generally taken. The grounds of an antireflection film are transparent membranes, such as an oxide film and a nitride, and though flattening of the surface of a transparent membrane was carried out by CMP etc. when a level difference was under the transparent membrane further, the thickness of a transparent membrane is changed. As above-mentioned, since the antireflection film is also using the cross protection of light, the ground of an antireflection film is a transparent membrane, and moreover, when thickness is changed, the thickness of the minimum reflection film in drawing 1 will shift by the thickness of a transparent membrane with a cycle ($\lambda / 2n$ (λ : refractive index of the transparent membrane in an exposure wavelength and n :exposure wavelength)). When the thickness of an antireflection film is set as 55 nm of the maximum low reflective film thickness in case a ground is a reflection film, a portion with high reflectance appears by the thickness fluctuations of a transparent membrane. In this case, in order to stabilize reflectance, it is necessary to use thickness of an antireflection film as a not less than 100-nm thick film like the above-mentioned.

[0007]The material of an antireflection film can be divided roughly into an inorganic system and an organic system. An inorganic system is a SiON film, is formed by CVD by the mixed gas of Silang and ammonia, etc., since its etch selectivity to resist is large, it has an advantage with small load of etching to resist, but since exfoliation is difficult, when it can apply, there is restriction. Since it is a basic group board, there is also a fault of becoming a footing in a positive resist and being easy to become an undercut profile in negative resist. The spin coat was possible for the organic system, simultaneously with the point which does not need

special devices, such as CVD and sputtering, and resist, it was gentle, and the antireflection film in which the point that an adhesive property with resist is also good is an advantage, and used many organic materials as the base was proposed. [of the point and shape where it can exfoliate] For example, the condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, What consists of alkalis soluble resin and an extinction agent, a maleic anhydride copolymer given in U.S. Pat. No. 5294680, and the reactant of a diamine type extinction agent, The thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylolmelamine system heat cross linking agent, The acrylic resin base mold which has a carboxylic acid group, an epoxy group, and an extinction group given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of methylolmelamine and a benzophenone series extinction agent given in JP,8-87115,A, the thing which added the low molecule extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A, etc. are mentioned. These all have taken the method of adding or introducing an extinction agent into polymer as a substituent to binder polymer. However, since many of extinction agents have an aromatic group or a double bond, dry etching resistance increases by addition of an extinction agent, and there is a fault that a dry etching selection ratio with resist is not so high. Since minuteness making would advance, and the spur will also have started thin film-ization of resist and also polymer of an acrylic or alicycle fellows will be used for a resist material in next-generation ArF exposure, the etching resistance of resist falls. There are thickness of an antireflection film and a problem that it cannot do so thinly, as above-mentioned. For this reason, etching is a serious problem and the antireflection film with quick etching speed is called for highly [etch selectivity] from resist. Although that it is around 0.5 can calculate the optimal absorbancy index from a simulation in the imaginary part (k value) of a refractive index in an antireflection film, the extinction agent for giving the optimal absorbancy index is examined. Especially at KrF, the phenyl type is proposed by an anthracene type and ArF. However, as above-mentioned, these things are also the substituents which have the outstanding dry etching resistance, and when polymer backbone to which the pendant of the die was carried out is made into etching resistance low polymer, such as an acrylic, they have a limit practical. On the other hand, generally on the oxide film (SiO_2) etching condition for which the material containing silicon used the gas of a chlorofluocarbon system, it is known that a high selection ratio will be obtained to resist. Since it is thought that the selection ratio of etching can be raised by leaps and bounds by using the antireflection film containing a silicon atom, For example, although the antireflection film for KrF exposure in which a phenyl group makes a skeleton the polysilane by which the pendant was carried out is proposed by JP,11-60735,A and high etch selectivity is attained, it is not yet enough.

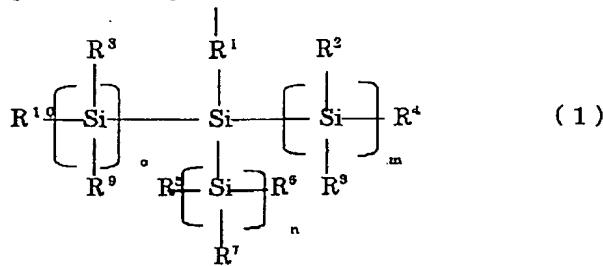
[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in the issue which this invention tends to solve providing the pattern formation method which provides the material of the antireflection film whose etching speed is still quicker, and forms an acid-resisting membrane layer on a substrate still more highly [etch selectivity] using this antireflection film material to resist.

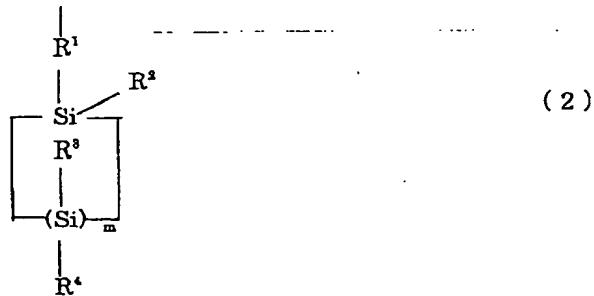
[0009]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may solve an aforementioned problem, as a result of inquiring wholeheartedly, a compound for which it has a silicon-silicon sigma bond has a vacuum ultraviolet region and absorption especially strong near an ArF exposure region from a far ultraviolet region, Namely, it notes that it is possible to have sufficient absorption in a silicon-silicon sigma bond in ArF (193 nm) even if there is no degree of polymerization like polysilane, As a result of using for an antireflection film material polymer which carried out the pendant of Silang, such as a disilane, trishiran, a tetrasilane, and a pentasilane, a high antireflection film of etch selectivity was obtained, and it found out that resist shape after patterning was also good, and this invention was completed. That is, this invention is an antireflection film material containing a compound which has a substituent expressed with the following general formula (1) or (2).

[Formula 4]



[Formula 5]

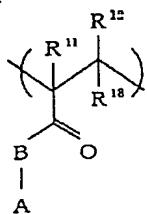


[-- here -- R^1 -- the straight chain shape of the carbon numbers 1-10, and a branched state or annular alkylene group. R^2 - R^{10} are the alkyl groups, the aryl groups of the carbon numbers 6-20, or the trialkylsilyl groups of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with a

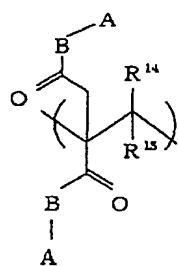
hydrogen atom, the straight chain shape of the carbon numbers 1-20, and a branched state or annular fluorine atom. $m \leq 0 \leq m \leq 10 \leq n \leq 0 \leq n \leq 10 \leq o \leq 0 \leq o \leq 10 \leq (m+n+o) \leq 10$ it is --] [0010] The compound in which this invention has a substituent expressed with the general formula (1) or (2), A carboxyl group, a carboxylic amide group, a sulfone group, a sulfonic acid amide group, It is a compound which has any one sort in an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, or two sorts or more, It is an antireflection film material which is the compound which replaced the hydrogen atom of these bases by the substituent expressed with the general formula (1) or (2), The compound in which this invention has a substituent expressed with the general formula (1) or (2), Are an antireflection film material which is a high molecular compound which has a repeating unit, and the repeating unit of a high molecular compound A following general formula (3), It is an antireflection film material which is what is expressed with (4), (5), (6), (7), (8), and (9), and the compound which has a substituent expressed with said general formula (1) or (2) further again is an antireflection film material which is a low molecular weight compound of the molecular weights 200-2,000.

[0011]

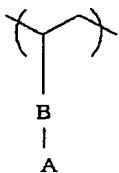
[Formula 6]



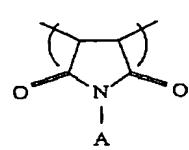
(3)



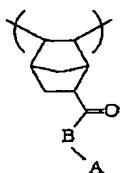
(4)



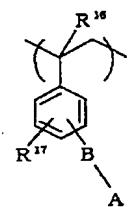
(5)



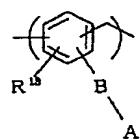
(6)



(7)



(8)



(9)

[-- the substituent and B A is indicated to be by the general formula (1) or (2) here -- oxygen atom or -NR' and -basis (R and -- a hydrogen atom.) A certain R¹¹ - R¹⁶ show a hydrogen atom or a methyl group by an alkyl group with 1-4 carbon atoms, and R¹⁷ and R¹⁸ are a hydrogen atom or the straight chain shape of the carbon numbers 1-8, and a branched state and annular alkyl group.] [0012] This invention, without the (A) aforementioned high molecular compound or a low molecular weight compound. (B) They are two kinds of antireflection film materials which consist of organic solvents, (C) cross linking agents, and (D) acid generators, It is a pattern formation method this invention applies each above-mentioned antireflection film material on a substrate, an acid-resisting membrane layer is formed, and a photoresist layer is formed on it, forming a resist pattern, using a photoresist layer as a mask, and processing an acid-resisting membrane layer and a substratum substrate.

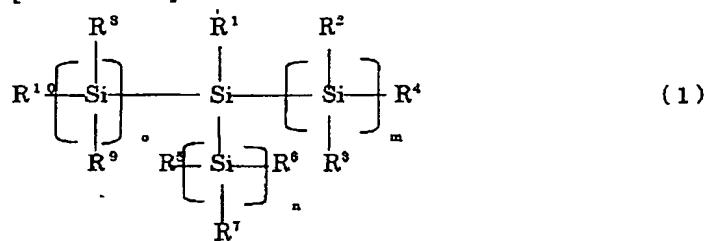
[0013] Far, a compound which has a substituent expressed with the general formula (1) or (2) of this invention has the high controllability of the reproducibility of a synthesized result, i.e., a molecular weight, a degree of dispersion, and transmissivity, and it is in cost and overwhelmingly more advantageous than composition of polysilane. As polymer to which the pendant of Silang is carried out, although poly (meta) acrylate, polyvinyl alcohol, polyvinyl phenol, polyvinyl maleimide, cellulose, amylose, dextran, pullulan, and these derivatives are mentioned, It is not limited to these and a high effect can be acquired not only polymer but by

carrying out a pendant to low molecular weight compounds, such as a monomer and oligomer.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Below, it explains in more detail about this invention. The antireflection film material of this invention contains the compound which has a substituent expressed with the following general formula (1) or (2).

[Formula 7]



[Formula 8]



[0015] R^1 in a general formula (1) and (2) Straight chain shape of the carbon numbers 1-10, A branched state or annular alkylene group, $R^2 - R^{10}$ are alkyl groups, aryl groups of the carbon numbers 6-20, or trialkylsilyl groups of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with a hydrogen atom, straight chain shape of the carbon numbers 1-20, and a branched state or annular fluorine atom. $m = 0 \leq m \leq 10$, $n = 0 \leq n \leq 10$, $o = 0 \leq o \leq 10$, $m+n+o = 10$, $m+n+o \leq 10$, $m+n+o = 11$, $m+n+o \leq 11$, $m+n+o = 12$, $m+n+o \leq 12$, $m+n+o = 13$, $m+n+o \leq 13$, $m+n+o = 14$, $m+n+o \leq 14$, $m+n+o = 15$, $m+n+o \leq 15$, $m+n+o = 16$, $m+n+o \leq 16$, $m+n+o = 17$, $m+n+o \leq 17$, $m+n+o = 18$, $m+n+o \leq 18$, $m+n+o = 19$, $m+n+o \leq 19$, $m+n+o = 20$, $m+n+o \leq 20$ [0016] A high molecular compound which has a repeating unit shown in said general formula (3) - (9) as a compound which has a substituent expressed with the general formula (1) or (2) in this invention can be mentioned. General formula (3) In - (9), $R^{11} - R^{16}$ show a hydrogen atom or a methyl group. R^{17} and R^{18} A hydrogen atom or straight chain shape of the carbon numbers 1-8, Although a branched state and annular alkyl group is shown and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a tert-butyl group, a cyclohexyl group, a cyclopentylic group, a 2-ethylhexyl group, n-octyl group, etc. are specifically mentioned, It is not limited to these. Said general formula (3) If an example of a high molecular compound of having a repeating unit shown by - (9) is illustrated, A carboxyl group, a

carboxylic amide group, a sulfone group, a sulfonic acid amide group, Polymethacrylic acid which has functional groups, such as an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, Polyacrylic acid, polymethacrylic acid amide, polyitaconic acid, poly vinyl alcohol, A high molecular compound which replaced a hydrogen atom of functional groups, such as polymaleimide, poly norbornene carboxylic acid, polyhydroxy styrene, and novolak resin, by a substituent expressed with said general formula (1) or (2), or a copolymer which consists said repeating unit of two or more sorts can be mentioned.

[0017]In order to raise solubility to a solvent of a high molecular compound or to raise adhesion in an antireflection film material of this invention, Said general formula (3) It is preferred to carry out copolymerization of acrylic acid alkyl ester, acrylonitrile, a maleic anhydride, maleimide, N-methylmaleimide, an itaconic anhydride, a vinyl pyrrolidone, the acetic acid vinyl, etc. in addition to a repeating unit of - (9). in this case, a ratio of a repeating unit of said general formula (3) - (9) in a copolymer -- 10 - 95-mol % -- they are 20 - 90-mol % preferably. Absorption becomes it small that it is less than [10 mol %], sufficient acid-resisting effect cannot be acquired, and when it exceeds 95%, a problem may be produced to membrane formation nature.

[0018]Besides a high molecular compound which has a repeating unit shown in said general formula (3) - (9) in this invention, Polysaccharide which replaced a hydrogen atom of alcoholic hydrogen groups, such as cellulose, amylose, pullulan, and dextran, by a substituent expressed with said general formula (1) or (2) can be used. In this case, the desirable degrees of substitution by a substituent expressed with said general formula (1) or (2) are 10 - 95-mol %, and are 20 - 90-mol % more preferably.

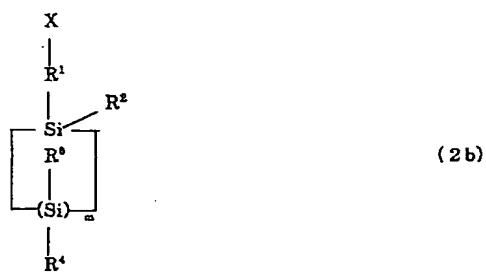
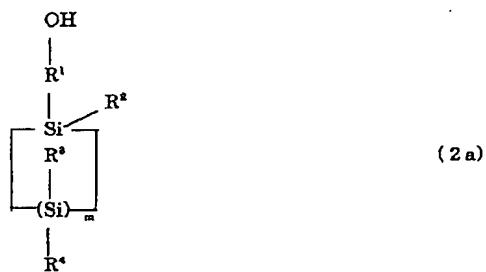
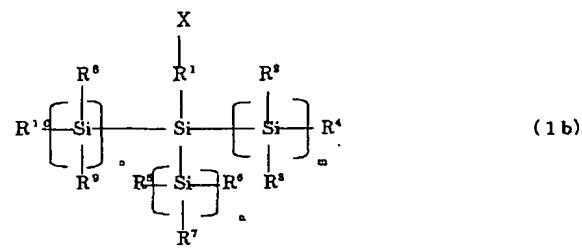
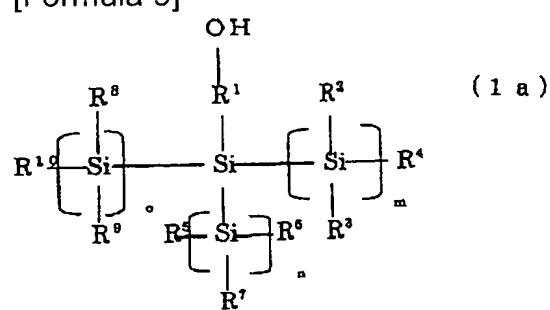
[0019]As a compound which has further a substituent expressed with the general formula (1) or (2) in this invention, A carboxyl group, a carboxylic amide group, a sulfone group, a sulfonic acid amide group, A low molecular weight compound which replaced a hydrogen atom of a functional group of a low molecular weight compound of the molecular weights 200-2000 which have functional groups, such as an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, by a substituent expressed with the general formula (1) or (2) can also be used. When an example of these low molecular weight compounds is shown, phenol, hydroxynaphthalene, A compound which replaced a hydrogen atom of hydroxyl groups, such as hydroxyanthracene, catechol, pyrogallol, cholic acid, and adamantane carboxylic acid, or a carboxyl group by a substituent expressed with said general formula (1) or (2) can be mentioned.

[0020]Although a method shown below can be mentioned, for example as a manufacturing method of a compound which has a substituent expressed with the general formula (1) or (2) in this invention, it is not limited to these. Said general formula (3) a high molecular compound which has a repeating unit shown in - (9), A carboxyl group, a carboxylic amide group, a

sulfone group which give these units, A monomer which replaced a part of monomers which have functional groups, such as a sulfonic acid amide group, an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, or these functional groups with a halogen atom, By making a compound expressed with a compound, a following general formula (2a), or (2b) expressed with a following general formula (1a) or (1b) react, After obtaining a monomer which has a substituent expressed with said general formula (1) or (2), these monomers can be obtained by polymerizing.

[0021]

[Formula 9]



"R¹ in the above-mentioned general formula (1a), (1b), (2a), and (2b) The straight chain shape of the carbon numbers 1-10, A branched state or annular alkylene group, R² - R¹⁰ are the alkyl groups, the aryl groups of the carbon numbers 6-20, or the trialkylsilyl groups of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with a hydrogen atom, the straight chain shape of the carbon numbers 1-20, and a branched state or annular fluorine atom. As for a halogen atom and m, 0<=n<=10 and o of 0<=m<=10 and n are 0<=o<=10 and 1<=(m+n+o) <=10 X.]

Monomers for the method of polymerizing these monomers to generally raise above-mentioned solubility and adhesion the above-mentioned monomers and if needed. A polymerization reaction is performed mixing the monomers and solvent containing a hydroxyl group and an amino group, adding a catalyst, and heating or cooling depending on the case, in order to promote the bridge construction mentioned later. A polymerization reaction is governed by the kind of initiator (or catalyst), the methods (light, heat, radiation, plasma, etc.) of a start, polymerization conditions (temperature, a pressure, concentration, a solvent, an additive), etc. In this invention, the ionic polymerization (anionic polymerization) using the catalyst of the radical polymerization by radical reaction initiators, such as azobisisobutironitoriru (azobisisobutyronitrile), alkyl lithium, etc. can perform in accordance with a conventional method.

[0022]A high molecular compound which has a repeating unit shown in said general formula (3) - (9) can be obtained also by a following method. Namely, a carboxyl group which gives a repeating unit shown in said general formula (3) - (9), A monomer which has functional groups, such as a carboxylic amide group, a sulfone group, a sulfonic acid amide group, an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, is polymerized by an above-mentioned method, After obtaining a high molecular compound which has these functional groups, it can obtain also by making a compound expressed with a compound expressed with this, said general formula (1a), or (1b), said general formula (2a), or (2b) react.

[0023]Polysaccharide which replaced a hydrogen atom of an alcoholic hydroxyl group of polysaccharide, such as cellulose in this invention, amylose, pullulan, and dextran, by a substituent expressed with said general formula (1) or (2), It can obtain by making a compound expressed with a compound or a general formula (2a) expressed with these polysaccharide and general formulas (1a), or (1b), or (2b) like the above react. A carboxyl group [in / again / this invention], a carboxylic amide group, a sulfone group, A low molecular weight compound of the molecular weights 200-2000 which have functional groups, such as a sulfonic acid amide group, an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, or an amino group, It can obtain by using a compound expressed with a compound or a general formula (2a) expressed with said general formula (1a) or (1b) like the above, or (2b).

[0024]As one of the performances required of an antireflection film, it is mentioned that there is

no INTAMIKISHINGU with resist and that there is no diffusion of a low molecule ingredient of ***** [Proc. SPIE Vol.2195, 225-229 (1994)]. In order to prevent these, a method of generally carrying out heat bridge construction by bake after a spin coat of an antireflection film is taken. Therefore, when adding a cross linking agent as an ingredient of an antireflection film material, a method of introducing a substituent of cross-linking into polymer may be taken. [0025]When examples of an usable cross linking agent are enumerated by this invention, a methylol group, an alkoxy methyl group, A melamine compound replaced by at least one basis chosen from an acyloxy methyl group, A compound including double bonds, such as a guanamine compound, a glycoluryl compound or an urea compound, an epoxy compound, a thioepoxy compound, an isocyanate compound, an azide compound, and an alkenyl ether group, can be mentioned. Although these may be used as an additive agent, it may introduce into a polymer side chain as a pendant group.

[0026]When an epoxy compound is illustrated among said many compounds, tris (2, 3-epoxypropyl) isocyanurate, Trimethylolmethane triglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, TORIECHI roll ethane triglycidyl ether, etc. are illustrated. When a melamine compound is illustrated concretely, hexamethylolmelamine, A compound which one to five of hexamethoxy methylmelamine and hexamethylolmelamine pieces methoxymethyl-ized, and its mixture, A compound in which 1-5 of a methylol group of hexamethoxy ethylmelamine, hexa acyloxy methylmelamine, and hexamethylolmelamine carried out acyloxy methylation, or its mixture is mentioned. As a guanamine compound, tetramethylol guanamine, tetramethoxy methyl guanamine, A compound which 1-3 methylol groups of tetramethylol guanamine methoxymethyl-ized, and its mixture, A compound in which 1-3 methylol groups, tetramethoxy ethyl guanamine, tetra acyloxy guanamine, and tetramethylol guanamine, carried out acyloxy methylation, and its mixture are mentioned. As a glycoluryl compound, tetramethylol glycoluryl, Tetramethoxy glycoluryl, tetramethoxy methyl glycoluryl, A compound which 1-3 of a methylol group of tetramethylol glycoluryl formed into the methoxymethyl basis or its mixture, a compound in which 1-3 of a methylol group of tetramethylol glycoluryl carried out acyloxy methylation, or its mixture is mentioned. A compound which 1-3 methylol groups, tetra methylol urea, tetramethoxy methyl urea, and tetra methylol urea, formed into the methoxymethyl basis as an urea compound or its mixture, tetramethoxy ethyl urea, etc. are mentioned. As a compound containing an alkenyl ether group, Ethylene glycol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, 1,2-propanediol divinyl ether, 1,4-butanediol divinyl ether, Tetramethylene glycol divinyl ether, neopentyl glycol divinyl ether, Trimethylolpropane TORIBI nil ether, hexandiol divinyl ether, 1,4-cyclohexanediol divinyl ether, pentaerythritol TORIBI nil ether, Pentaerythritol tetra vinyl ether, sorbitol tetravinylic ether, sorbitolpentavinylic ether, trimethylolpropane TORIBI nil ether, etc. are mentioned.

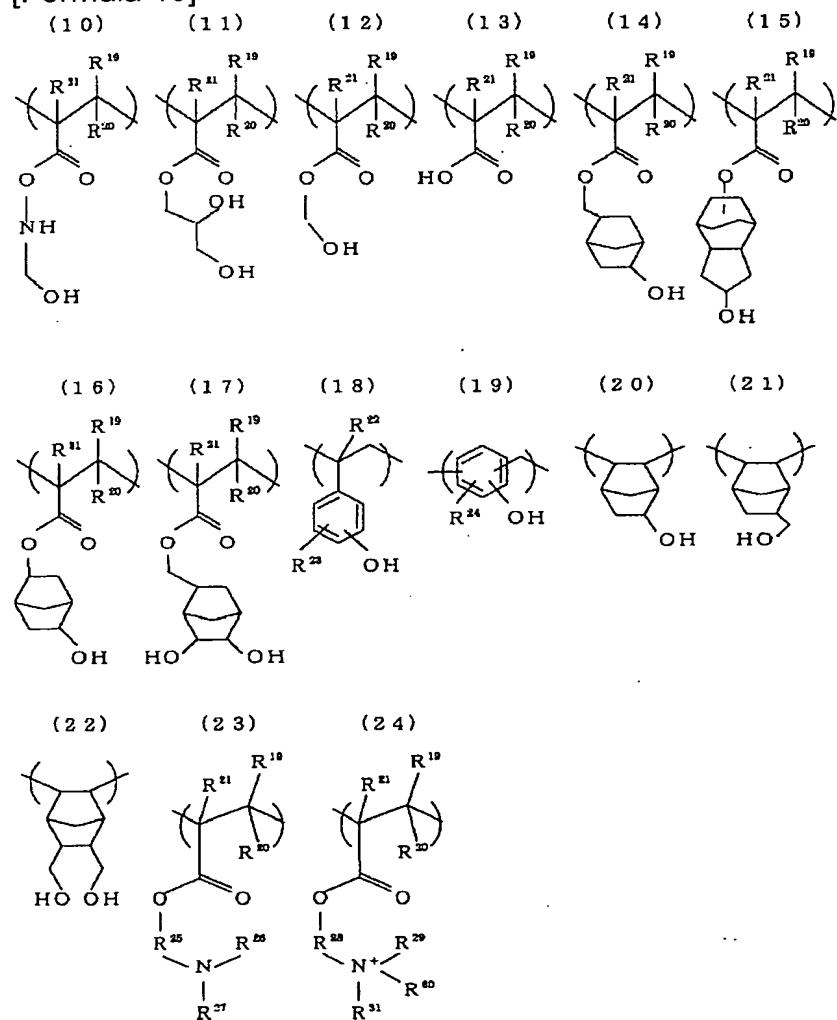
[0027]Loadings of a cross linking agent in this invention have five to 50 preferred weight

section to all the pitch 100 weight section, and its ten to 40 weight section is especially preferred. If it is less than five weight sections, resist and mixing may be caused, and if 50 weight sections are exceeded, the acid-resisting effect may fall, or a crack may go into a film after bridge construction.

[0028] In this invention, by reacting to a cross linking agent, an additive agent which has a hydroxyl group which promotes bridge construction can be added, or a hydroxyl group and an amino group content polymer component can also be introduced into a high molecular compound of this invention by copolymerization. As an additive agent which has a hydroxyl group, a various polyhydric alcohol and phenol low nuclide is mentioned. As a hydroxyl group or an amino group content polymer component, (24) can be mentioned from a following general formula (10).

[0029]

[Formula 10]



[-- here, the alkyl group of the hydrogen atom or 1-4 carbon atoms from which R¹⁹ - R²⁴, R²⁶,

R^{27} , R^{29} - R^{31} differ identically or mutually, R^{25} , and R^{28} are divalent hydrocarbon groups with 1-4 carbon atoms.] [0030] In this invention, the acid generator for promoting the crosslinking reaction by heat further can be added. Anything can be added although an acid generator has what generates acid by a pyrolysis, and a thing which generates acid by optical exposure. As an acid generator, the onium salt of a following general formula (25), the diazomethane derivative of a formula (26), The griot KISHIMU derivative of a formula (27), a beta-keto sulfone derivative, a disulfon derivative, a nitrobenzyl sulfonate derivative, a sulfonic ester derivative, an imidoyl sulfonate derivative, etc. are mentioned.

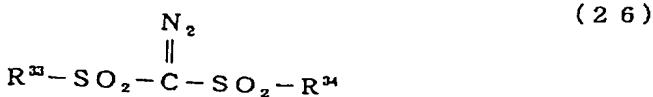
$(R^{32})_b M^+ K^-$ (25)

however, R^{28} -- straight chain shape of the carbon numbers 1-12, and a branched state or annular alkyl group. An aryl group with 6-12 charcoal or an aralkyl group of the carbon numbers 7-12 is expressed, M^+ expresses iodonium and sulfonium, K^- expresses non-nucleophilicity opposite ion, and b is 2 or 3.

[0031] Here, as an alkyl group of R^{28} , a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a cyclohexyl group, a 2-oxocyclohexyl group, a norbornyl group, an adamantyl group, etc. are mentioned. As an aryl group, a phenyl group, p-methoxyphenyl group, m-methoxyphenyl group, o-methoxyphenyl group, an ethoxy phenyl group, a p-tert-butoxy phenyl group, Alkoxyphenyl groups, such as an m-tert-butoxy phenyl group, 2-methylphenyl group, Alkylphenyl groups, such as 3-methylphenyl group, 4-methylphenyl group, an ethyl phenyl group, a 4-tert-buthylphenyl group, 4-buthylphenyl group, and a dimethylphenyl group, are mentioned. Benzyl, a phenethyl group, etc. are mentioned as an aralkyl group. As non-nucleophilicity opposite ion of K^- , halide ion, such as chloride ion and bromide ion, Fluoro alkyl sulfonate, such as triflate, 1,1,1-trifluoroethane sulfonate, and nonafluorobutane sulfonate, Alkyl sulfonate, such as aryl sulfonate, such as tosylate, benzene sulfonate, 4-fluorobenzene sulfonate, and 1,2,3,4,5-pentafluoro benzene sulfonate, mesylate, and butane sulfonate, is mentioned.

[0032]

[Formula 11]



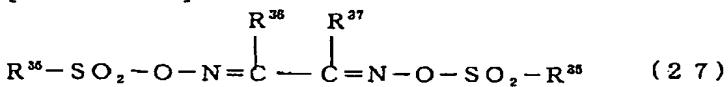
(However, R^{29} and R^{30} express the straight chain shape of the carbon numbers 1-12, a branched state or annular alkyl group or an alkyl halide group, the aryl group of the carbon numbers 6-12, an aryl halide group, or the aralkyl group of the carbon numbers 7-12.)

As an alkyl group of R^{29} and R^{30} , a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl

group, an amyl group, a cyclopentylic group, a cyclohexyl group, a norbornyl group, an adamantanyl group, etc. are mentioned. As an alkyl halide group, a trifluoromethyl group, 1 and 1, 1-trifluoroethyl group, 1 and 1, 1-trichloroethyl group, a nonafluorobutyl group, etc. are mentioned. As an aryl group, a phenyl group, p-methoxyphenyl group, m-methoxyphenyl group, o-methoxyphenyl group, an ethoxy phenyl group, a p-tert-butoxy phenyl group, Alkoxyphenyl groups, such as an m-tert-butoxy phenyl group, 2-methylphenyl group, Alkylphenyl groups, such as 3-methylphenyl group, 4-methylphenyl group, an ethyl phenyl group, a 4-tert-buthylphenyl group, 4-buthylphenyl group, and a dimethylphenyl group, are mentioned. As an aryl halide group, a fluorobenzene group, a chlorobenzene group, a 1,2,3,4,5-pentafluorobenzene group, etc. are mentioned. Benzyl, a phenethyl group, etc. are mentioned as an aralkyl group.

[0033]

[Formula 12]



(However, R^{35} , R^{36} , and R^{37} express the straight chain shape of the carbon numbers 1-12, a branched state or annular alkyl group or an alkyl halide group, the aryl group of the carbon numbers 6-12, an aryl halide group, or the aralkyl group of the carbon numbers 7-12.) It may combine with each other and R^{36} and R^{37} may form cyclic structure, When forming cyclic structure, R^{36} and R^{37} express the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-6, respectively. The alkyl group of R^{35} , R^{36} , and R^{37} , The basis same as an alkyl halide group, an aryl group, an aryl halide group, and an aralkyl group as what was explained by R^{33} and R^{34} is mentioned. As an alkylene group of R^{36} and R^{37} , a methylene group, ethylene, a propylene group, a butylene group, a hexylene group, etc. are mentioned.

[0034]When examples are enumerated as the above-mentioned acid generator, for example Trifluoromethanesulfonic acid diphenyliodonium, Trifluoromethanesulfonic acid (p-tert-butoxyphenyl) phenyliodonium, P-toluenesulfonic-acid diphenyliodonium, p-toluenesulfonic-acid (p-tert-butoxyphenyl) phenyliodonium, Trifluoromethanesulfonic acid triphenylsulfonium, diphenyl trifluoromethanesulfonate (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, Bis(p-tert-butoxyphenyl) phenyl trifluoromethanesulfonate sulfonium, Tristrifluoromethanesulfonate (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, P-toluenesulfonic-acid triphenylsulfonium, p-toluenesulfonic-acid (p-tert-butoxyphenyl) diphenyl sulfonium, P-toluenesulfonic-acid bis(p-tert-butoxyphenyl)phenyl sulfonium, P-toluenesulfonic-acid tris (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, nonafluorobutane sulfonic acid triphenylsulfonium, butanesulfonic acid triphenylsulfonium, Trifluoromethanesulfonic acid trimethyl sulfonium, p-toluenesulfonic-acid trimethyl sulfonium,

Cyclohexylmethyl trifluoromethanesulfonate (2-oxocyclohexyl) sulfonium, P-toluenesulfonic-acid cyclohexylmethyl (2-oxocyclohexyl) sulfonium, Trifluoromethanesulfonic acid dimethylphenyl sulfonium, p-toluenesulfonic-acid dimethylphenyl sulfonium, Trifluoromethanesulfonic acid dicyclohexyl phenyl sulfonium, Onium salt, such as p-toluenesulfonic-acid dicyclohexyl phenyl sulfonium, Bis(benzenesulphonyl)diazomethane, bis(p-tosyl)diazomethane, Bis(xylenesulfonyl)diazomethane, bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, Bis(cyclopentylsulfonyl)diazomethane, bis(n-butylsulfonyl)diazomethane, Bis(isobutylsulfonyl)diazomethane, bis(sec-butylsulfonyl)diazomethane, bis(n-propylsulfonyl)diazomethane, bis(isopropylsulfonyl)diazomethane, Bis(tert-butylsulfonyl)diazomethane, bis(n-amylsulfonyl)diazomethane, Bis(isoamylsulfonyl)diazomethane, bis(sec-amylsulfonyl)diazomethane, Bis(tert-amylsulfonyl)diazomethane, 1-cyclohexylsulfonyl 1-(tert-butylsulfonyl)diazomethane, Diazomethane derivatives, such as 1-tert-amyl sulfonyl 1-(tert-butylsulfonyl) diazomethane, Bis-o-(p-tosyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(p-tosyl)-alpha-diphenyl griot KISHIMU, Bis-o-(p-tosyl)-alpha-dicyclohexyl griot KISHIMU, Bis-o-(p-tosyl)-2,3-pentanedione griot KISHIMU, Bis-o-(p-tosyl)-2-methyl-3,4-pentanedione griot KISHIMU, bis-o-(n-butanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, bis-o-(n-butanesulfonyl)-alpha-diphenyl griot KISHIMU, Bis-o-(n-butanesulfonyl)-alpha-dicyclohexyl griot KISHIMU, Bis-o-(n-butanesulfonyl)-2,3-pentanedione griot KISHIMU, Bis-o-(n-butanesulfonyl)-2-methyl-3,4-pentanedione griot KISHIMU, Bis-o-(methanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, bis-o-(trifluoromethane sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(1,1,1-trifluoroethanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(tert-butanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(perfluoro octanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(cyclohexanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(benzenesulphonyl)-alpha-dimethylglyoxime, bis-o-(p-fluorobenzenesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Griot KISHIMU derivatives, such as bis-o-(p-tert-butylbenzenesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, bis-o-(xylenesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, and bis-o-(camphor sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, 2-cyclohexylcarbonyl 2-(p-tosyl) propane, beta-keto sulfone derivatives, such as 2-isopropylcarbonyl 2-(p-tosyl) propane, Disulfon derivatives, such as diphenyldisulfon and dicyclohexyl disulfon, Nitrobenzyl sulfonate derivatives, such as p-toluenesulfonic-acid 2,6-dinitrobenzyl and p-toluenesulfonic-acid 2,4-dinitrobenzyl, 1,2,3-tris(methane sulfonyloxy) benzene, 1,2,3-tris(trifluoromethane sulfonyloxy) benzene, Sulfonic ester derivatives, such as 1,2,3-tris(p-toluenesulfonyloxy) benzene, Phthalimideyl- triflate, phthalimideyl- tosylate, 5-norbornene 2,3-dicarboxyimide yl- triflate, Although imidyl- sulfonate derivatives, such as 5-norbornene 2,3-dicarboxyimide yl- tosylate and 5-norbornene 2,3-dicarboxyimide yl- n-butyl sulfonate, etc. are mentioned, trifluoromethanesulfonic acid triphenylsulfonium, Diphenyl trifluoromethanesulfonate (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, Tristrifluoromethanesulfonate (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, P-toluenesulfonic-acid triphenylsulfonium, p-toluenesulfonic-acid

(p-tert-butoxyphenyl) diphenyl sulfonium, Onium salt, such as p-toluenesulfonic-acid tris (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, Bis(benzenesulphonyl)diazomethane, bis(p-tosyl)diazomethane, Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, bis(n-butylsulfonyl)diazomethane, Bis(isobutylsulfonyl)diazomethane, bis(sec-butylsulfonyl)diazomethane, Bis(n-propylsulfonyl)diazomethane, bis(isopropylsulfonyl)diazomethane, Griot KISHIMU derivatives, such as diazomethane derivatives, such as bis(tert-butylsulfonyl)diazomethane, bis-o-(p-tosyl)-alpha-dimethylglyoxime, and bis-o-(n-butanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, are used preferably. The above-mentioned acid generator is independent, or can also use one sort combining two or more sorts.

[0035]Loadings of an acid generator have 0.2 to 15 preferred weight section to all the base resin 100 weight section, and it is preferred to consider it as 0.5 to 8 weight section especially. In their being less than 0.2 weight sections, there are few acid yields at the time of exposure, bridge construction efficiency may be inferior, and if 15 weight sections are exceeded, preservation stability may deteriorate.

[0036]A base compound can also be added in order to carry out pattern reform when the preservation stability of an antireflection film is raised or it becomes an undercut profile by a positive resist. As such a basic compound, the fatty amines of the first class, the second class, and the third class. Mixed amines, aromatic amine, heterocyclic amine, a nitrogen-containing compound that has a carboxyl group, Although a nitrogen-containing compound which has a sulfonyl group, a nitrogen-containing compound which has a hydroxy group, a nitrogen-containing compound which has a hydroxyphenyl group, an alcoholic nitrogen-containing compound, an amide derivative, an imide derivative, etc. are mentioned, especially fatty amine is used suitably. When examples are enumerated as the above-mentioned basic compound, as first-class fatty amines, Ammonia, methylamine, ethylamine, n-propylamine, isopropylamine, N-butylamine, isobutyl amine, a sec-butylamine, a tert-butylamine, Pentylamine, tert-amyl amine, cyclopentyl amine, Hexylamine, cyclohexylamine, heptyl amine, octyl amine, They are illustrated by nonyl amine, decyl amine, dodecyl amine, Sept Iles amine, methylenediamine, ethylenediamine, tetraethylenepentamine, etc., and as fatty amines of the second class, Dimethylamine, diethylamine, di-n-propylamine, diisopropylamine, Di-n-butylamine, diisobutylamine, a di-sec-butylamine, Dipentylamine, JISHIKURO pentylamine, dihexyl amine, dicyclohexylamine, Diheptylamine, dioctyl amine, dinonyl amine, didecyl amine, didodecyl amine, JISECHIRU amine, N,N-dimethylmethylenediamine, N,N-dimethylethylenediamine, N,N-dimethyltetraethylenepentamine, etc. are illustrated, As fatty amines of the third class, trimethylamine, triethylamine, Tri-n-propylamine, triisopropyl amine, tri-n-butylamine, A TORIISO butylamine, a tri-sec-butylamine, tripentylamine, Tricyclo pentylamine, trihexyl amine, tricyclo hexylamine, Triheptyl amine, trioctylamine, TORINO nil amine, tridecyl amine, Tridodecylamine, Tori Sept Iles amine, N,N,N',N'-tetramethyl

methylenediamine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, N,N,N',N'-tetramethyl tetraethylenepentamine, etc. are illustrated.

[0037]As mixed amines, dimethylethylamine, methylethyl propylamine, benzylamine, phenethylamine, benzylidemethylamine, etc. are illustrated, for example. As an example of aromatic amine and heterocyclic amine, an aniline derivative (for example, aniline, N-methylaniline, and N-ethylaniline.) N-propylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, ethylaniline, propylaniline, Trimethyl aniline, 2-nitroaniline, 3-nitroaniline, 4-nitroaniline, 2,4-dinitroaniline, 2,6-dinitroaniline, 3,5-dinitroaniline, Diphenyl (p-tolyl) amine, such as a N,N-dimethyltoluidine, Methylidiphenylamine, a triphenylamine, a phenylenediamine, naphthylamine, diaminonaphthalene, and a pyrrole derivative (for example, pyrrole.) 2H-pyrrole, 1-methylpyrrole, 2,4-dimethylpyrrole, oxazolé derivatives (for example, oxazol.), such as 2,5-dimethylpyrrole and N-methylpyrrole Thiazole derivatives (for example, a thiazole, isothiazole, etc.), such as an isoxazole, imidazole derivatives (for example, imidazole, 4-methyl imidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, etc.), a pyrazol derivative, a furazan derivative, A pyrrolidine derivative (for example, pyrrolidine, 2-methyl-1-pyrrolidine, etc.), a pyrrolidine derivative (for example, pyrrolidine, N-methylpyrrolidine, and pyrrolidinone.) Imidazoline derivatives, such as N-methyl pyrrolidone, an imidazolidine derivative, a pyridine derivative (for example, pyridine, methylpyridine, and ethylpyridine.) Propylpyridine, butylpyridine, 4-(1-butylpentyl) pyridine, Lutidine, trimethyl pyridine, triethylpyridine, phenylpyridine, 3-methyl-2-phenylpyridine, 4-tert-butylpyridine, Diphenylpyridine, benzylpyridine, methoxy pyridine, and butoxypyridine, Dimethoxypyridine, 1-methyl-2-pyridone, 4-pyrrolidinopyridine, 1-methyl-4-phenylpyridine, 2-(1-ethylpropyl) pyridine, Pyridazine derivatives, such as aminopyridine and dimethylamino pyridine, a pyrimidine derivative, a pyrazine derivative, a pyrazoline derivative, a pyrazolidine derivative, a piperidine derivative, a piperazine derivative, a morpholine derivative, indole derivatives, an isoindole derivative, a 1H-indazole derivative, an indoline derivative, and a quinoline derivative (for example, quinoline.) Isoquinoline derivatives, such as 3-quinolinecarbonitrile, a cinnoline derivative, A quinazoline derivative, a quinoxaline derivative, a phthalazine derivative, a purine derivative, A pteridine derivative, a carbazole derivative, a phenanthridine derivative, an acridine derivative, a phenazine derivative, a 1,10-phenanthroline derivative, an adenine derivative, an adenosine derivative, a guanine derivative, a guanosine derivative, an uracil derivative, an uridine derivative, etc. are illustrated.

[0038]As a nitrogen-containing compound which has a carboxyl group, For example, aminobenzoic acid, Indore carboxylic acid, an amino acid derivative. for example, nicotinic acid, an alanine, arginine, aspartic acid, and glutamic acid. A glycine, histidine, isoleucine, glycyl leucine, leucine, Methionine, phenylalanine, threonine, lysine, 3-amino pyrazine 2-carboxylic acid, As a nitrogen-containing compound which a methoxy alanine etc. are

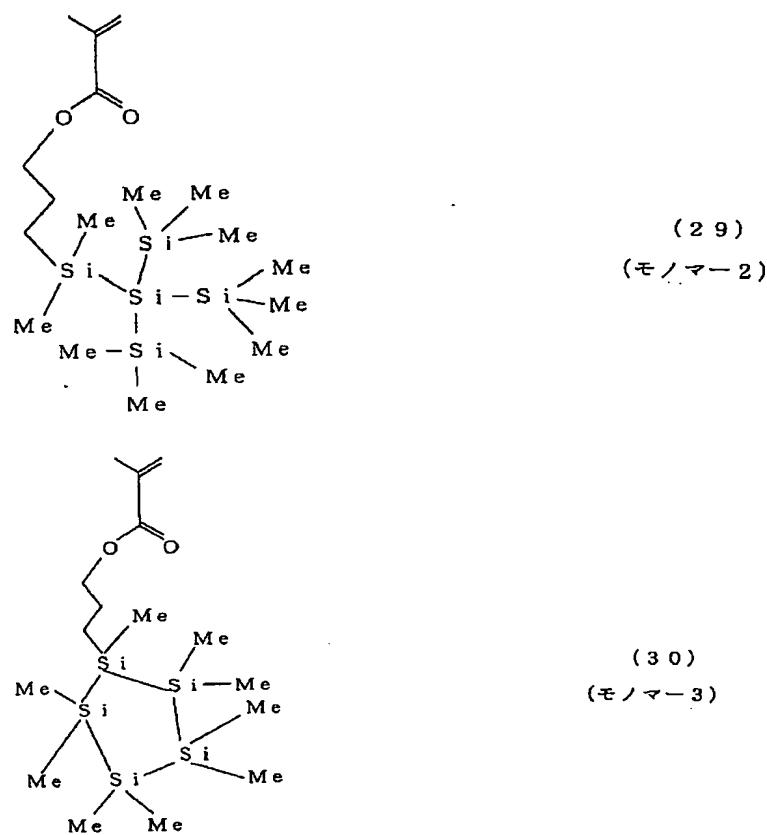
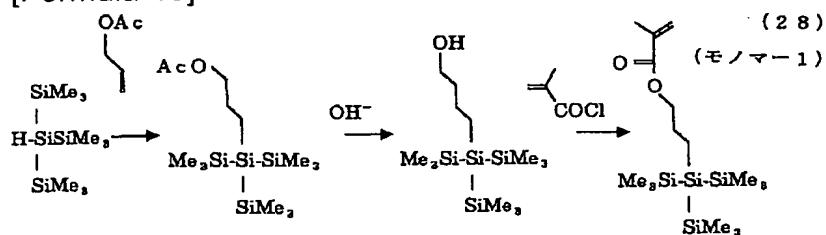
illustrated and has a sulfonyl group, 3-pyridinesulfonic acid, As a nitrogen-containing compound which p-toluenesulfonic-acid pyridinium etc. are illustrated and has a hydroxy group, a nitrogen-containing compound which has a hydroxyphenyl group, and an alcoholic nitrogen-containing compound, 2-hydroxypyridine, amino cresol, 2,4-quinolinediol, 3-Indore methano RUHIDO rate, monoethanolamine, diethanolamine, Triethanolamine, N-ethyldiethanolamine, N,N-diethylethanolamine, Tri-isopropanolamine, 2,2'-imino diethanol, 2-aminoethanol, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 4-(2-hydroxyethyl) morpholine, 2-(2-hydroxyethyl) pyridine, 1-(2-hydroxyethyl) piperazine, 1-[2-(2-hydroxyethoxy) ethyl] piperazine, piperidine ethanol, 1-(2-hydroxyethyl) pyrrolidine, 1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone, A 3-piperidino 1,2-propanediol, a 3-pyrrolidino 1,2-propanediol, 8-hydronalium KISHIYURO lysine, 3-KUINUKURIJI Norian, 3-TOROPA Norian, 1-methyl-2-pyrrolidineethanol, 1-aziridineethanol, N-(2-hydroxyethyl) phthalimide, N-(2-hydroxyethyl) isonicotinamide, etc. are illustrated. As an amide derivative, a formamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, an acetamide, N-methylacetamide, N,N-dimethylacetamide, propionamide, benzamide, etc. are illustrated. A phthalimide, Succin imide, maleimide, etc. are illustrated as an imide derivative:

[0039] If a compound, an acid generator, a cross linking agent and a bridge construction promotion additive agent containing a substituent which contains the aforementioned silicon atom as an usable organic solvent in an antireflection film material of this invention, other additive agents, etc. dissolve, there will be no restriction in particular. When the examples are enumerated, ketone; 3-methoxybutanol, such as cyclohexanone and methyl-2-amyl ketone, 3-methyl-3-methoxybutanol, 1-methoxy-2-propanol, Alcohols, such as 1-ethoxy-2-propanol; Propylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol wood ether, Ether, such as diethylene glycol dimethyl ether; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, ethyl lactate, Ethyl pyruvate, butyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxyethyl propionate, acetic acid tert-butyl, propionic acid tert-butyl, Ester species, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and propylene glycol monotert-butyl ether acetate, is mentioned, and although the mixed use of these one sort or the two sorts or more can be carried out, it is not limited to these. In this invention, diethylene glycol dimethyl ether, 1-ethoxy-2-propanol, ethyl lactate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, and these partially aromatic solvents are preferably used also in these organic solvents. Loadings of a solvent have 500 to 10,000 preferred weight section to all the base resin 100 weight section, and it is preferred to consider it as 1,000 to 5,000 weight section especially.

[Example] This invention is not limited by these statements, although a synthetic example, the example of a polymerization, and an example are shown and this invention is explained concretely hereafter. (Me in the following chemical formulas shows a methyl group)

[0041](Composition of the silicon content monomers 1-3)

[Formula 13]



In accordance with the following synthesizing method, 1 of silicon content monomer and 3-tris (trimethylsilyl) silylpropyl methacrylate was compounded by having used tris (trimethylsilyl) Silang as the starting material, and this was made into the monomer 1. Tris (trimethylsilyl) Silang of the starting material of the monomer 1 was changed into the dimethyltris (trimethylsilyl) silylsilane, it changed into the silicon content monomer 2 and the nonamethyl cyclopentasilane, and the silicon content monomer 3 was compounded.

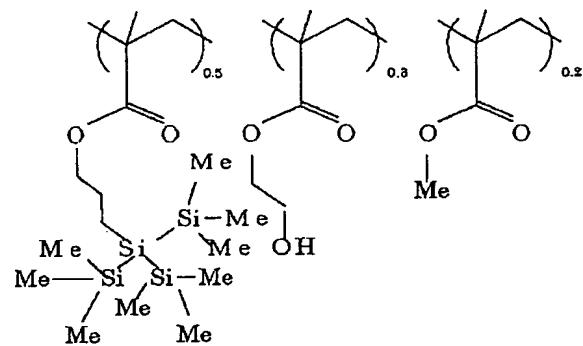
[0042](Example of polymerization)

(Polymerization of the polymer 1 - the polymer 5) The above-mentioned monomer 1 in a 500-cc flask 30 g, After dissolving 10 g of hydroxyethyl methacrylate, and 5 g of methyl methacrylate in 120 ml of toluene and fully removing oxygen in a system, 0.74 g of initiator

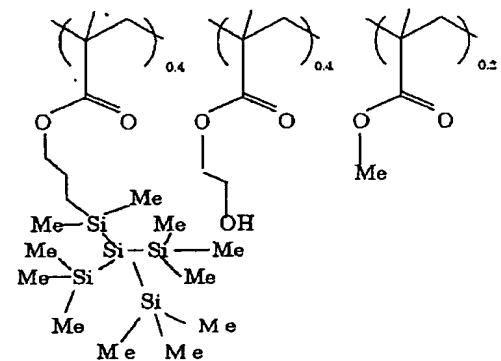
azobisisobutironitoriru was taught, temperature up was carried out to 60 **, and the polymerization reaction was performed for 24 hours. In order to refine the obtained polymer, the polymer obtained by filling methanol with a reaction mixture was settled. The obtained polymer is melted in acetone, and the polymer was separated and dried after repeating twice operation of pouring into 5 l. of methanol and settling polymer. Thus, the weight average molecular weight of the co-3-tris(trimethylsilyl) silylpropyl methacrylate co-hydroxyethyl methacrylate co-methyl methacrylate of the obtained 23-g white polymer is 9,800 g/mol by light scattering measurement. It has checked that a degree of dispersion (=Mw/Mn) was a polymer of 1.90 from the GPC elution diagram. The polymer 2 was obtained in the similar way except [all] having changed the monomer 1 in the method of polymerizing the polymer 1 into the monomer 2. The polymer 3 was obtained in the similar way except [all] having changed the monomer 1 in the method of polymerizing the polymer 1 into the monomer 3. The polymer 4 and 5 was obtained in the similar way except [all] having changed the preparation ratio of the monomer 1 in the method of polymerizing the polymer 1, hydroxyethyl methacrylate, and methyl methacrylate.

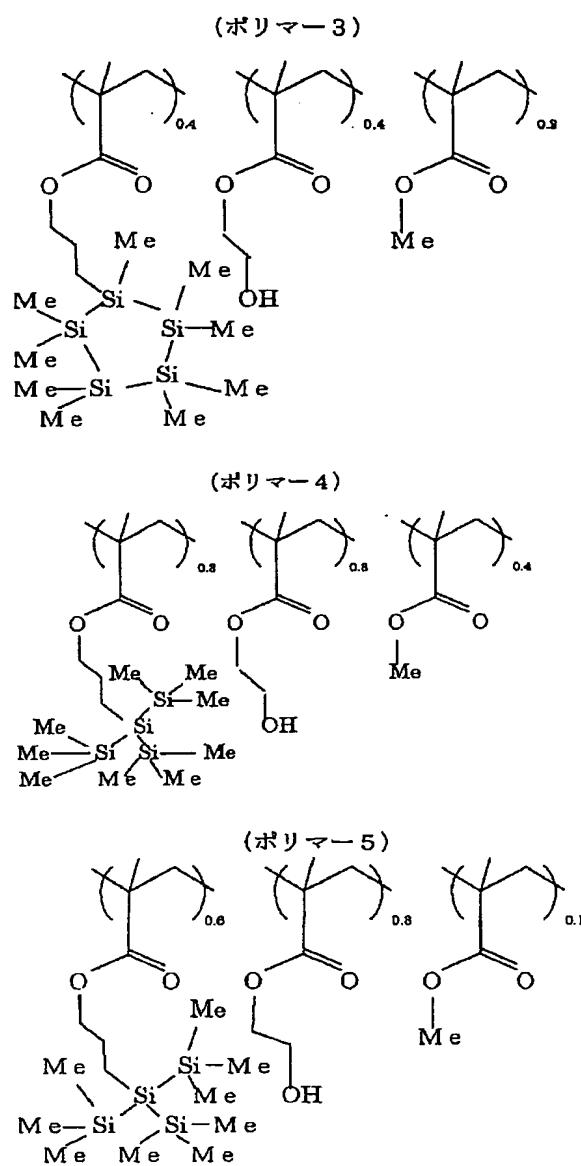
[0043]

[Formula 14](The polymer 1 - polymer 5)
(ポリマー 1)



(ポリマー 2)





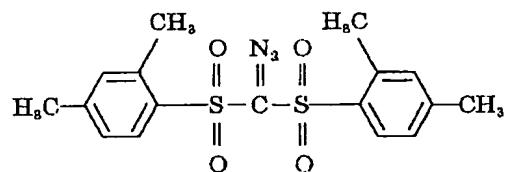
[0044](EXAMPLE) The silicone polymer shown by the polymer 1 - the polymer 5, AG1, the acid generator shown by 2 (refer to ** 15), and the cross linking agent shown by CR 1 and 2 (refer to ** 15) are dissolved at a rate shown in Table 1 into the solvent containing FC-430 (made by Sumitomo 3M) 0.01 % of the weight, The antireflection film solution was prepared by filtering with the 0.1-micrometer filter made of fluororesin, respectively. The antireflection film solution was applied on the silicon substrate, it carried out at 200 ** for 60 seconds at 100 **, bake was carried out in the order for 60 seconds at 100 ** for 90 seconds, and the antireflection film of 100 nm of thickness was formed (it calls for short the following BARC 1-7). In quest of the refractive index (n, k) of BARC 1-7 in the wavelength of 193 nm, the result was shown in Table 1 by the spectrum ellipsometer of the saw plastic company. Next, the resist

liquid 1-3 for ArF which consists of resist polymer 1-3 (refer to ** 16) for ArF and acid generator PAG1 (refer to ** 16), a base additive agent, and a solvent by the presentation shown in Table 2 was prepared. This resist liquid was applied on the silicon substrate in which the above-mentioned antireflection film BARC 1-7 is formed, bake was carried out for 60 seconds at 100 **, and the resist film layer of 350 nm of thickness was formed. Subsequently, it exposed with the ArF smallness field exposure device (NIKON CORP. make;NA0.55, sigma0.8), bake (PEB) was carried out for 90 seconds at 110 **, negatives were developed in tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution 2.38% of the weight, and the pattern of the positive type was obtained. The pattern shape of 0.15micromL/S of the obtained pattern was observed, and neither skirt length nor an undercut ** INTAMIKISHINGU phenomenon occurred near the substrate, but it checked that the rectangular pattern was obtained.

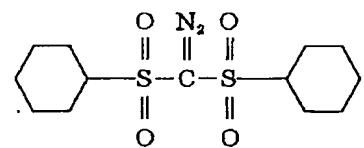
[0045]

[Formula 15]

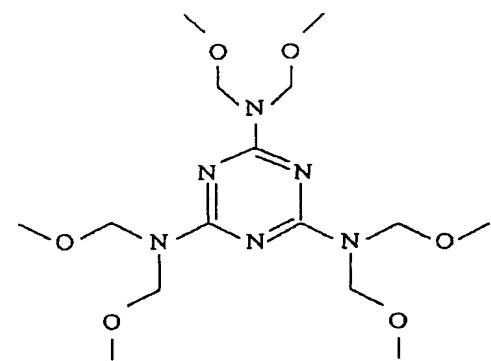
(AG 1)



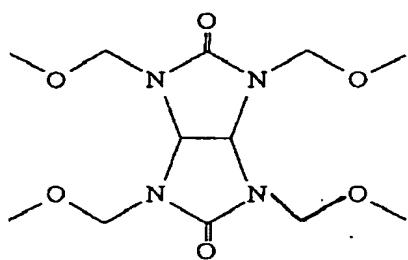
(AG 2)



(CR 1)

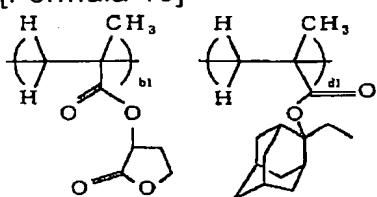
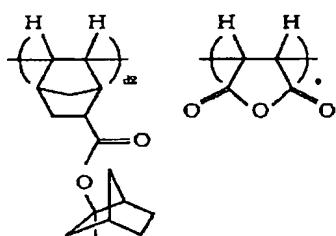
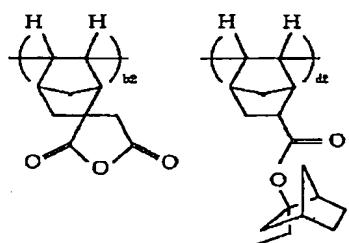


(C R 2)

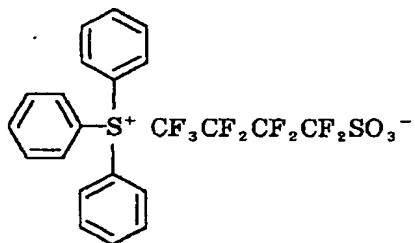


[0046]

[Formula 16]

(ArF Resist Polymer 1)
(b1=0.40, d1=0.40, Mw=8,800)(ArF Resist Polymer 2)
(d2=0.50, e=0.50, Mw=8,300)(ArF Resist Polymer 3)
(b2=0.40, d2=0.60, Mw=18,300)

P A G 1



[0047] Subsequently, the dry etching resistance test was done. First, the same antireflection film (BARC 1-7) as what was used for said refractometry is produced, By the presentation shown in Table 2 like the above, prepare resist liquid and as an etching examination by CHF_3 /

CF_4 system gas of these antireflection films and a resist film, Using Tokyo Electron, Ltd. make dry etching system TE-8500P, the antireflection film before and behind etching and the thickness difference of resist were measured, and the result was shown in Table 3. An etching condition is as being shown below.

Chamber pressure 40PaRF power 1,300W gap 9mm CHF_3 gas mass flow 30 ml/min CF_4 gas mass flow 30 ml/minAr gas mass flow 100 ml/min time 10 sec [0048]

[Table 1]

反射防止膜組成と屈折率

No.	ポリマー (重量部)	架橋剤 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	波長193 nmにおける 屈折率	
					n 値	k 値
B A R C 1	ポリマー 1 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.80	0.40
B A R C 2	ポリマー 2 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.82	0.45
B A R C 3	ポリマー 3 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.84	0.52
B A R C 4	ポリマー 4 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.82	0.51
B A R C 5	ポリマー 5 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.79	0.32
B A R C 6	ポリマー 1 (4.0)	C R 2 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.80	0.40
B A R C 7	ポリマー 1 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 2 (0.05)	P G M E A (100)	1.80	0.40

PGMEA : プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート

[0049]

[Table 2]

レジスト組成

レジスト液	ポリマー(重量部)	酸発生剤(重量部)	塩基(重量部)	溶媒(重量部)
レジスト 1	A r F レジスト ポリマー-1 (100)	P A G 1 (1.0)	トリプチル アミン (0.1)	P G M E A (6.00)
レジスト 2	A r F レジスト ポリマー-2 (100)	P A G 1 (1.0)	トリプチル アミン (0.1)	P G M E A (6.00)
レジスト 3	A r F レジスト ポリマー-3 (100)	P A G 1 (1.0)	トリプチル アミン (0.1)	P G M E A (6.00)

[0050]

[Table 3]

ドライエッチング速度

反射防止膜、レジスト膜 No.	C H F ₃ / C F ₄ 系ガスエッチング速度 (n m / s e c.)
B A R C 1	8
B A R C 2	7
B A R C 3	1 0
B A R C 4	1 2
B A R C 5	7
B A R C 6	8
B A R C 7	7
レジスト 1	4
レジスト 2	3
レジスト 3	3

[0051]As shown in Tables 1 and 3, k value of a refractive index is 0.3 or more, and is only an absorbancy index which can demonstrate sufficient acid-resisting effect, and any BARC is [the speed of dry etching] a speed quick enough compared with resist. It was admitted that the resist shape after patterning was also good.

[0052]

[Effect of the Invention]This antireflection film has only an absorbancy index which can demonstrate sufficient acid-resisting effect by obtaining an antireflection film with quick etching speed highly [etch selectivity] to resist by this invention, and the resist shape after patterning is also good.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-107938
(P2002-107938A)

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ド(参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3 2 H 0 2 5
C 0 7 F 7/08		C 0 7 F 7/08	W 2 H 0 9 6
7/21		7/21	2 K 0 0 9
C 0 8 F 30/08		C 0 8 F 30/08	4 H 0 4 9
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-300650(P2000-300650)

(22)出願日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72)発明者 金生 剛

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(74)代理人 100062823

弁理士 山本 亮一 (外3名)

最終頁に続く

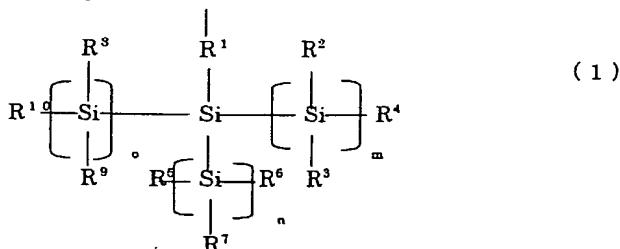
(54)【発明の名称】 反射防止膜材料およびパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】レジストに対してエッチング選択比が高い、即ち、エッチングスピードが速い反射防止膜材料及び、この反射防止膜材料を用いて基板上に反射防止膜層を形成するパターン形成方法。

【解決手段】下記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とする反射防止膜材料。

【化1】

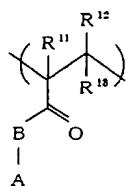


【ここで、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、R²～R¹⁰は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～6のトリアルキルシリル基である。mは0≤m≤10、nは0≤n≤10、oは0≤o≤10、1≤(m+n+o)≤10である】

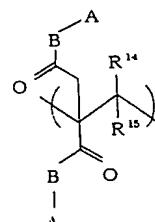
【化2】

たは(9)で表されるものであることを特徴とする請求項3に記載の反射防止膜材料。

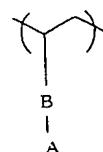
【化3】



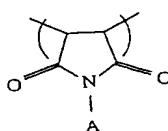
(3)



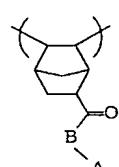
(4)



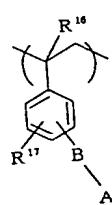
(5)



(6)

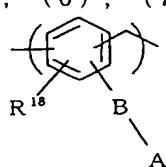


(7)



(8)

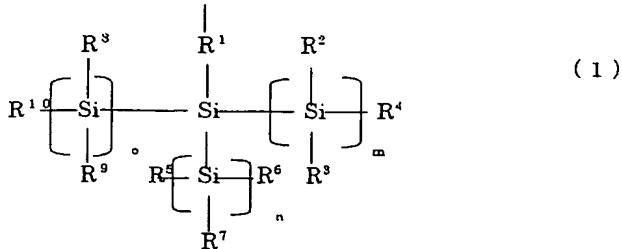
(9)



【特許請求の範囲】

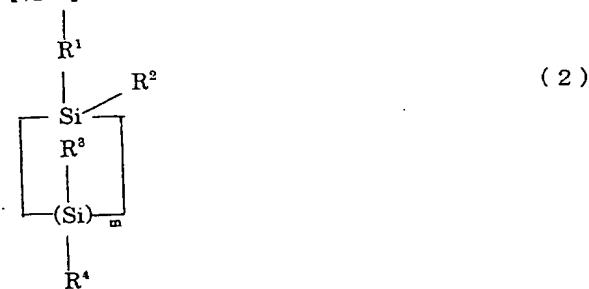
【請求項1】 下記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とする反射防止膜材料。

【化1】



(1)

【化2】



(2)

[ここで、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、R²～R¹⁰は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～6のトリアルキルシリル基である。mは0≤m≤10、nは0≤n≤10、oは0≤o≤10、1≤(m+n+o)≤10である]

【請求項2】 一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、カルボキシル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基のうちのいずれか1種または2種以上を有する化合物であって、これらの基の水素原子を一般式(1)または(2)で表される置換基で置換したものであることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料。

【請求項3】 一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、繰り返し単位を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料。

【請求項4】 高分子化合物の繰り返し単位が下記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)ま

【ここで、Aは一般式(1)または(2)で表される置換基、Bは酸素原子または- NR -基(R は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基である)、 R^{11} ~ R^{16} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{17} 、 R^{18} は水素原子または炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基である。】

【請求項5】高分子化合物がセルロース、アミロース、ブルランまたはデキストランである多糖類の中の一種であることを特徴とする請求項3に記載の反射防止膜材料。

【請求項6】一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、分子量200~2,000の低分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料。

【請求項7】(A)高分子化合物に加えて、更に、(B)有機溶剤、(C)架橋剤、(D)酸発生剤を含有することを特徴とする請求項3乃至5のいずれか1項に記載の反射防止膜材料。

【請求項8】(A)低分子化合物に加えて、更に、(B)有機溶剤、(C)架橋剤、(D)酸発生剤を含有することを特徴とする請求項6に記載の反射防止膜材料。

【請求項9】請求項6の低分子化合物を含有することを特徴とする請求項7に記載の反射防止膜材料。

【請求項10】請求項1~9のいずれか1項に記載の反射防止膜材料を基板上に塗布し、ベークして反射防止膜層を形成し、その上にフォトレジスト液を塗布し、ブリーベークしてフォトレジスト膜層を形成し、パターン回路領域に放射線を照射し、現像液で現像してレジストパターンを形成し、ドライエッチング装置でフォトレジスト層をマスクにして反射防止膜層及び下地基板を加工することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる反射防止膜材料として好適な、珪素原子を含む置換基を含有する化合物を主成分とする反射防止膜材料及びこれを用いた遠紫外線、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂エキシマレーザー光(157nm)、Kr₂エキシマレーザー光(146nm)、Ar₂エキシマレーザー光(126nm)露光に好適なレジストパターン形成方法及び基板への集積回路パターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。レジストパターン形成の際に使用する露光光として、水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を

光源とする光露光が広く用いられており、更なる微細化のための手段として、露光光を短波長化する方法が有効とされてきた。このため、64MビットDRAM加工方法の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用されるようになった。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256Mおよび1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー(193nm)を用いたリソグラフィーが検討されてきている。

【0003】KrFリソグラフィーの初期の段階に於いて、色消しレンズ、あるいは反射光学系などと、ブロードバンド光との組み合わせのステッパーが開発された。しかし、色消しレンズあるいは非球面の反射光学系の精度が充分でなかったことから、単色光と屈折光学系レンズの組み合わせが主流になった。一般に、单一波長露光においては、入射する光と、基板からの反射光とが干渉し、定在波を発生することは古くからよく知られた現象である。また、基板の凹凸によって光が集光あるいは反射することによるハレーションと呼ばれる現象が起きることも知られている。定在波とハレーションは、どちらもパターンの線幅などの寸法変動や、形状の崩れなどを引き起こした。コヒーレントな単色光の使用は、短波長化とともに定在波やハレーションを更に増幅させた。このためハレーションや定在波を抑える方法として、レジストに吸光剤を入れる方法、レジスト上面、基板面に反射防止膜を敷く方法が提案された。しかし、前述の通り、近年の波長の短波長化と、微細化の進行とともに、定在波とハレーションがパターン寸法変動に及ぼす問題が深刻化し、吸光剤を入れる方法では対応できなくなつた。

【0004】上層透過型反射防止膜は、原理的に定在波の低減だけに効果があり、ハレーションには効果がない。また、定在波を0にするための上層反射防止膜の屈折率は、レジストの屈折率の平方根が理想的であるとされ、KrFで用いられているポリヒドロキシスチレン系のレジストの屈折率1.8では、1.34が理想値であり、ArFに用いられている脂環族系アクリルレジスト屈折率1.6では、理想値が1.27である。このような低い屈折率を有する材料は、バーフルオロ系の材料に限定されるが、上層反射防止膜はアルカリ現像時に剥離が可能な方がプロセス的に有利であるため、水溶性材料であることが必要となる。非常に疎水性の高いバーフルオロ系材料を水溶性にするために、親水性置換基を導入すると、屈折率が増加し、KrFでは1.42前後、ArFにおいては1.5前後の値となる。このためKrFリソグラフィーで、0.20μm以下のパターンングを行なう場合は、吸光剤と上層反射防止膜の組み合わせだけでは定在波の影響を抑えることができなくなつてい

る。ArFにおいては、前記理由により、上層反射防止膜の効果は殆ど期待できず、KrFにおいても今後さらなる線幅の縮小により線幅の管理が厳しくなってくると、レジストの下地に反射防止膜を敷くことが重要になってくると考えられる。

【0005】レジストの下地の反射防止膜は、その下がポリシリコンやアルミニウムなどの高反射基板の場合では、最適な屈折率（n値）、吸光係数（k値）の材料を適切な膜厚に設定することによって、基板からの反射を1%以下に低減でき、極めて大きな効果を発揮することができる。例えば、レジストの屈折率が1.8として、露光波長248nm、n=1.5、k=0.55、膜厚55nmであれば、反射率が0.5%以下になる（図1参照）。しかし、下地に段差がある場合は、段差上で反射防止膜の膜厚が大きく変動する。下地の反射防止効果は、光の吸収だけでなく、干渉効果も利用しているため、干渉効果が強い50~60nmの第一底辺はそれだけ反射防止効果も高いが、膜厚の変動によって大きく反射率が変動する。反射防止膜材料に用いるベース樹脂の分子量を上げて段差上での膜厚変動を抑えコンフォーマル性を高めた材料が提案されているが（特開平10-69072）、ベース樹脂の分子量が高くなると、スピントコート後にピンホールが発生しやすくなる問題や、ろ過できなくなるといった問題、経時的に粘度変動が生じ膜厚が変化するといった問題、ノズルの先端に結晶物が析出するといった問題が生じ、また、コンフォーマル性が発揮できるのは比較的高さの低い段差に限定されるといったこともあり万能ではない。

【0006】そこで、反射防止膜の膜厚を厚くして、膜厚変動による反射率の変動が比較的小さい第2底辺以上の膜厚（100nm以上）を採用する方法が一般的に採られる。反射防止膜の下地が酸化膜や窒化膜などの透明膜で、さらにその透明膜の下に段差がある場合、透明膜の表面がCMPなどで平坦化されていたとしても、透明膜の膜厚が変動する。前述の通り、反射防止膜は光の干渉効果も使っているので反射防止膜の下地が透明膜で、しかも、膜厚が変動すると図1における最低反射膜の厚みが透明膜の膜厚分だけ $\lambda/2n$ （ λ ：露光波長、n：露光波長における透明膜の屈折率）の周期でずれることになる。反射防止膜の膜厚を、下地が反射膜の時の最低反射膜厚55nmに設定した場合、透明膜の膜厚変動によって反射率が高い部分が出現する。この場合、反射率を安定化するために、前述と同様反射防止膜の膜厚を100nm以上の厚膜にする必要がある。

【0007】反射防止膜の材料は、無機系と有機系に大別できる。無機系はSiON膜で、シランとアンモニアの混合ガスによるCVDなどで形成され、レジストに対するエッティング選択比が大きいため、レジストへのエッティングの負荷が小さい利点があるが、剥離が困難なため、適用できる場合に制限がある。また、塩基性基板で

あるため、ポジレジストではフッティング、ネガレジストではアンダーカットプロファイルになりやすいという欠点もある。有機系はスピントコート可能でCVDやスピターリングなどの特別な装置を必要としない点、レジストと同時に剥離可能な点、形状が素直で、レジストとの接着性も良好である点が利点であり、多くの有機材料をベースとした反射防止膜が提案された。例えば、特公平7-69611号公報記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂と吸光剤とからなるものや、米国特許第5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号公報記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂ベース型、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。これらの全ては、バインダーポリマーに吸光剤を添加、あるいはポリマーに置換基として導入する方法を採っている。しかし、吸光剤の多くが芳香族基、あるいは2重結合を有するため、吸光剤の添加によってドライエッティング耐性が高まり、レジストとのドライエッティング選択比がそれほど高くないという欠点がある。微細化が進行し、レジストの薄膜化にも拍車がかかっており、更に次世代のArF露光に於いては、レジスト材料にアクリルまたは脂環族のポリマーを使うことになるため、レジストのエッティング耐性が低下する。更に、前述の通り、反射防止膜の膜厚もそれほど薄くできないという問題もある。このため、エッティングは深刻な問題であり、レジストに対してエッティング選択比の高い、即ち、エッティングスピードが速い反射防止膜が求められている。反射防止膜において最適な吸光係数は、屈折率の虚数部（k値）において0.5前後であることがシミュレーションから計算できるが、最適な吸光係数を与えるための吸光剤が検討されている。KrFでは特にアントラセン型、ArFではフェニル型が提案されている。しかし、これらのものは、前述の通り、優れたドライエッティング耐性を有する置換基もあり、ダイをペンドントさせたポリマー・バックボーンをアクリルなどのエッティング耐性の低いポリマーにした場合においても実用的には限界がある。一方、一般に、珪素を含む材料は、フロン系のガスを用いた酸化膜（SiO₂）エッティング条件において、レジストに対して高い選択比が得られることが知られており、珪素原子を含む反射防止膜を用いることによってエッティングの選択比を飛躍的に高めることができると考えられるため、例えば、フェニル基がペンドントされたポリシランを骨格とするKrF露光用の反射防止膜が特開平11-60735で提案され高いエッティング選

択比が達成されているが未だ十分ではない。

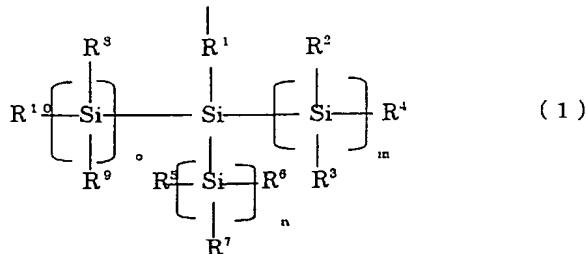
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題はレジストに対してエッティング選択比が更に高い、即ち、エッティングスピードが更に速い反射防止膜の材料を提供し、且つ、この反射防止膜材料を用いて基板上に反射防止膜層を形成するパターン形成方法を提供することにある。

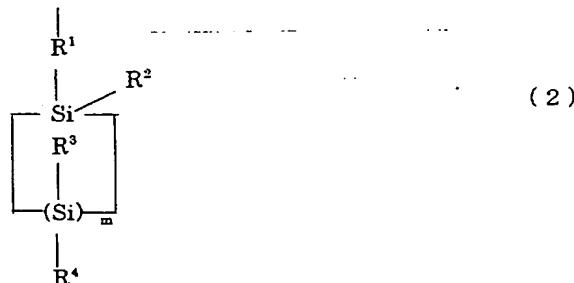
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、珪素—珪素 α 結合を有する化合物が遠紫外領域から真空紫外領域、特に、ArF露光領域付近に強い吸収を有すること、即ち、ArF (193 nm)においては、ポリシランほどの重合度がなくても珪素—珪素 α 結合において充分な吸収を有することが可能であることに着目し、ジシラン、トリシラン、テトラシラン、ペンタシランなどのシラン類をペンドントしたポリマーを反射防止膜材料に用いた結果、エッティング選択比の高い反射防止膜が得られ、また、パターニング後のレジスト形状も良好であることを見出し本発明を完成した。即ち、本発明は下記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とする反射防止膜材料である。

【化4】



【化5】



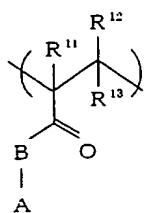
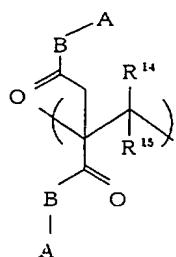
【ここで、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、R²～R¹⁰は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～6のトリアルキルシリル基である。mは0≤m≤10、nは0≤n≤10、oは0≤o≤10、1≤(m+n+o)≤10である】

【0010】更に、本発明は一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、カルボキシリ基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基のうちのいずれか1種または2種以上を有する化合物であって、これらの基の水素原子を、一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した化合物である反射防止膜材料であり、更に、本発明は一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、繰り返し単位を有する高分子化合物である反射防止膜材料であり、高分子化合物の繰り返し単位が下記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)で表されるものである反射防止膜材料であり、更に、また前記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が分子量200～2,000の低分子化合物である反射防止膜材料である。

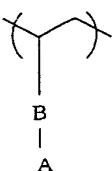
【0011】

【化6】

9

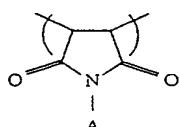
10
(3)

(4)



(5)

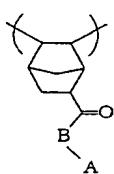
(6)



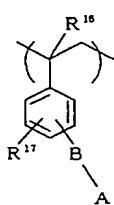
キル基である。】

【0012】更に、本発明は(A)前記高分子化合物または低分子化合物、に加えて、(B)有機溶剤、(C)架橋剤、(D)酸発生剤からなる2種類の反射防止膜材料であり、更に、本発明は上記各反射防止膜材料を基板上に塗布し、反射防止膜層を形成し、その上にフォトレジスト層を形成し、レジストパターンを形成し、フォトレジスト層をマスクにして反射防止膜層および下地基板を加工することを特徴とするパターン形成方法である。

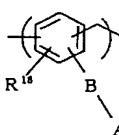
(7)



(8)



(9)



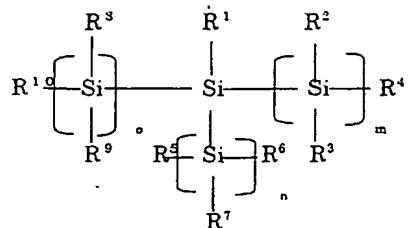
[ここで、Aは一般式(1)または(2)で示される置換基、Bは酸素原子または-NR₁基(R₁は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基である)、R¹¹~R¹⁶は水素原子またはメチル基を示し、R¹⁷、R¹⁸は水素原子または炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアル

【0013】本発明の一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物はポリシランの合成より、遙かに合成結果の再現性、即ち、分子量、分散度、透過率の制御性が高く、コスト的にも圧倒的に有利である。シラン類をペンドントさせるポリマーとしては、ポリ(メタ)アクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリビニルマレイミド、セルロース、アミロース、デキストラン、プルラン及びこれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されることはなく、ポリマーだけでなくモノマーやオリゴマーなどの低分子化合物にペンドントすることによっても高い効果を得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について更に詳しく説明する。本発明の反射防止膜材料は、下記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とするものである。

【化7】



(1)

【化8】



(2)

【0015】一般式(1)、(2)において、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、R²～R¹⁰は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～6のトリアルキルシリル基である。mは0≤m≤10、nは0≤n≤10、oは0≤o≤10、1≤(m+n+o)≤10である】

【0016】本発明における一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物としては前記一般式(3)～(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を挙げることができる。一般式(3)～(9)において、R¹¹～R¹⁶は水素原子またはメチル基を示す。R¹⁷、R¹⁸は水素原子または炭素数1～8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシリル基、シクロペンチル基、2-エチルヘキシリル基、n-オクチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記一般式(3)～(9)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の具体例を例示すると、カルボキシリル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有する分子量200～2000の低分子量化合物の官能基の水素原子を一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した低分子化合物を使用することもできる。これらの低分子化合物の具体例を示すと、フェノール、ヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン、カテコール、ピロガロール、コール酸、アダマンタンカルボン酸等の水酸基またはカルボキシリル基の水素原子を前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した化合物を挙げることができる。

て、アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-メチルマレイミド、10 イタコン酸無水物、ビニールピロリドン、酢酸ビニール等を共重合させることができが好ましい。この場合、共重合体における前記一般式(3)～(9)の繰り返し単位の比率は10～95モル%、好ましくは20～90モル%である。10モル%未満であると吸収が小さくなり、十分な反射防止効果を得ることができないし、95%を超えると成膜性に問題を生じことがある。

【0018】本発明においては、前記一般式(3)～(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物の他に、セルロース、アミロース、ブルラン、デキストラン等のアルコール性水素基の水素原子を、前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した多糖類を使用することができる。この場合、前記一般式(1)または(2)で表される置換基による好ましい置換度は10～95モル%であり、より好ましくは20～90モル%である。

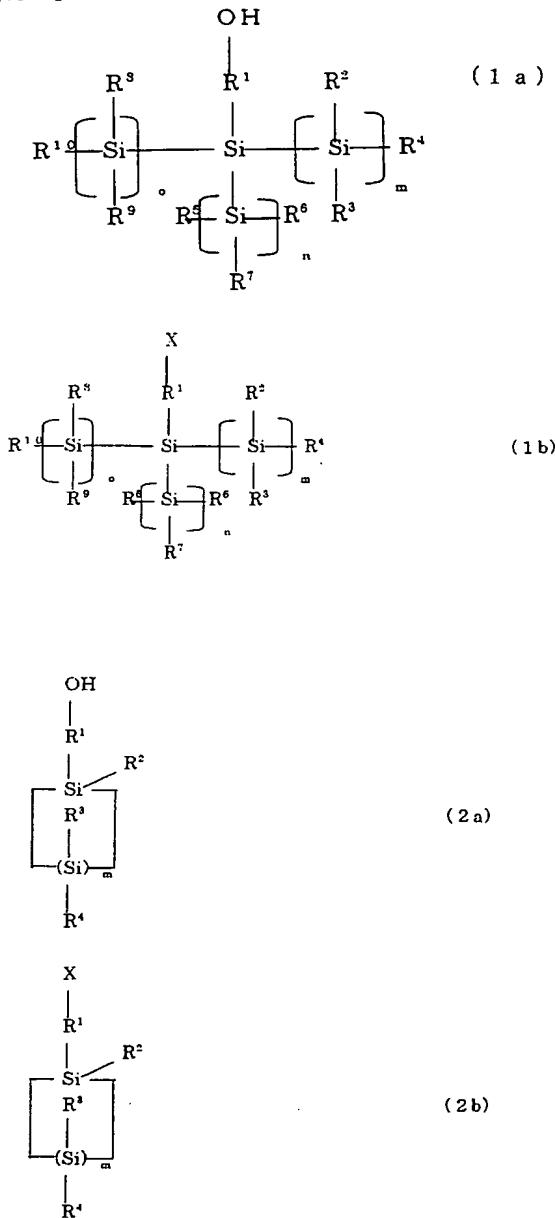
【0019】本発明においては、更に、一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物として、カルボキシリル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有する分子量200～2000の低分子量化合物の官能基の水素原子を一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した低分子化合物を使用することもできる。これらの低分子化合物の具体例を示すと、フェノール、ヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン、カテコール、ピロガロール、コール酸、アダマンタンカルボン酸等の水酸基またはカルボキシリル基の水素原子を前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した化合物を挙げることができる。

【0020】本発明における一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物の製造方法としては、例えば、下記に示す方法を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。前記一般式(3)～(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物は、これらの単位を与えるカルボキシリル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有するモノマーまたはこれらの官能基の一部をハロゲン原子で置換したモノマーと、下記一般式(1a)または(1b)で表される化合物または下記一般式(2a)ま

たは(2b)で表される化合物を反応させることにより、前記一般式(1)または(2)で表される置換基を有するモノマーを得た後、これらのモノマーを重合することにより得ることができる。

【0021】

【化9】



「上記一般式(1a)、(1b)、(2a)、(2b)において、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、R²～R¹⁰は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～6のトリアルキルシリル基である。Xはハロゲン原子、mは0≤m≤10、nは0≤n≤10、oは0≤o≤10、1≤(m+n+o)≤10である。」

(8) 14

これらモノマーの重合法は、一般的には、上記モノマー類及び必要に応じ前述の溶解性や密着性を上げるためのモノマー類、更に後述する架橋を促進するため水酸基、アミノ基を含有するモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱或いは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(或いは触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによって支配される。本発明においては、AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)などのラジカル反応開始剤によるラジカル重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)により、常法に従って行うことができる。

【0022】また、前記一般式(3)～(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物は、次の方法によっても得ることができる。即ち、前記一般式(3)～(9)に示す繰り返し単位を与えるカルボキシル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有するモノマーを上記の方法で重合して、これらの官能基を有する高分子化合物を得た後、これと前記一般式(1a)または(1b)で表される化合物または前記一般式(2a)または(2b)で表される化合物とを反応させることによっても得ることができる。

【0023】本発明におけるセルロース、アミロース、ブルラン、デキストランなどの多糖類のアルコール性水酸基の水素原子を前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した多糖類は、上記と同様に、これらの多糖類と一般式(1a)または(1b)で表される化合物または一般式(2a)または(2b)で表される化合物とを反応させることにより得ることができる。更にまた、本発明におけるカルボキシル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有する分子量200～2000の低分子量化合物も、上記と同様前記一般式(1a)または(1b)で表される化合物または一般式(2a)または(2b)で表される化合物を用いることにより得ることができる。

【0024】反射防止膜に要求される性能の一つとして、レジストとのインターミキシングがないこと、レジスト層への低分子成分の拡散がないことが挙げられる

[Proc. SPIE Vol. 2195, 225～229 (1994)]。これらを防止するために、一般的に反射防止膜のスピノコート後のベークで熱架橋するという方法が採られている。そのため、反射防止膜材料の成分として架橋剤を添加する場合、ポリマーに架橋性の置換基を導入する方法がとられることがある。

【0025】本発明で使用可能な架橋剤の具体例を列挙すると、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換され

たメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物またはウレア化合物、エポキシ化合物、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの2重結合を含む化合物を挙げることができる。これらは添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンドント基として導入してもよい。

【0026】前記諸化合物のうち、エポキシ化合物を例示すると、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが例示される。メラミン化合物を具体的に例示すると、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1から5個がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物が挙げられる。グアナミン化合物としては、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物およびその混合物が挙げられる。グリコールウリル化合物としては、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個がメトキシメチル基化した化合物、またはその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物

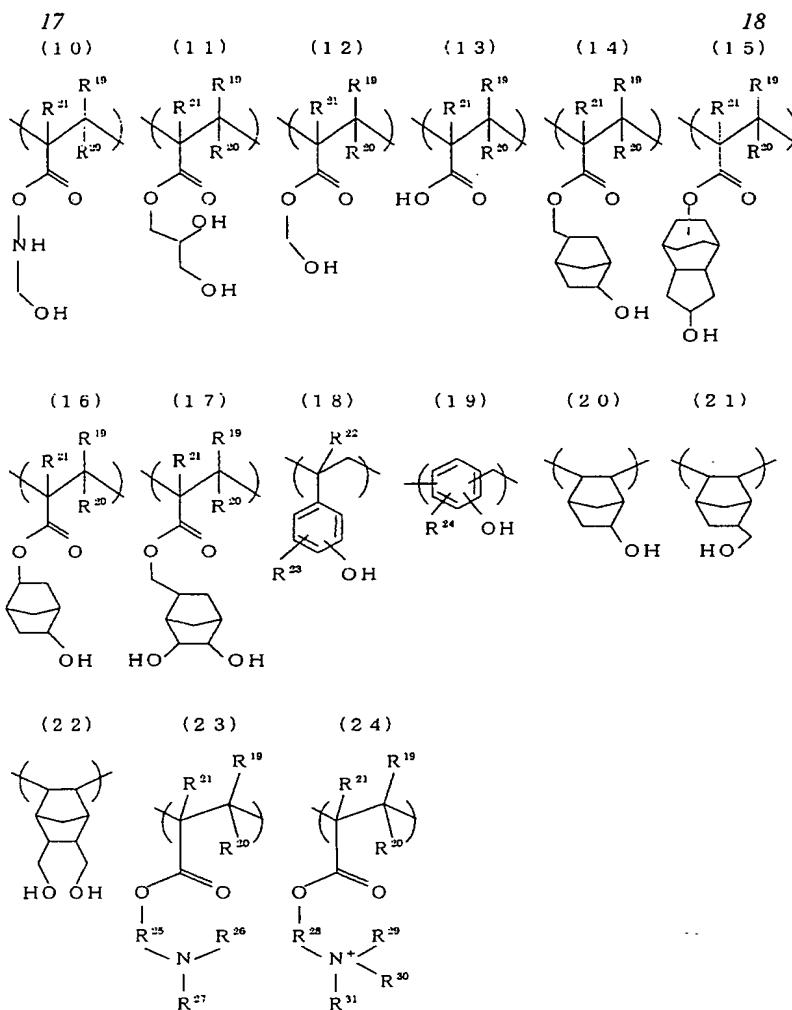
が挙げられる。ウレア化合物としてはテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～3個のメチロール基がメトキシメチル基化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。アルケニルエーテル基を含む化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-エーブロパンジオールジビニルエーテル、1,4-エーブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオベンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリートルトリビニルエーテル、ペンタエリスリートルテラビニルエーテル、ソルビトールテラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

【0027】本発明における架橋剤の配合量は、全樹脂分100重量部に対して5～50重量部が好ましく、特に10～40重量部が好ましい。5重量部未満であるとレジストとミキシングを起こす場合があり、50重量部を超えると反射防止効果が低下したり、架橋後の膜にひび割れが入ることがある。

【0028】また、本発明においては、架橋剤と反応することによって架橋を促進する水酸基を有する添加剤を添加して、あるいは水酸基やアミノ基含有ポリマー成分を共重合により、本発明の高分子化合物に導入することもできる。水酸基を有する添加剤としては、各種多価アルコール、フェノール低核体が挙げられる。水酸基またはアミノ基含有ポリマー成分としては、下記一般式(10)から(24)を挙げることができる。

【0029】

【化10】



[ここで、R¹⁹～R²⁴、R²⁶、R²⁷、R²⁹～R³¹は同一または互いに異なる水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基、R²⁵、R²⁸は炭素原子数1～4の2価の炭化水素基である。]

【0030】本発明においては、熱による架橋反応を更に促進させるための酸発生剤を添加することができる。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、光照射*

(R³²)_bM⁺K⁻

(但し、R²⁸は炭素数1～12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を表し、M⁺はヨードニウム、スルホニウムを表し、K⁻は非求核性対向イオンを表し、bは2または3である。)

【0031】ここで、R²⁸のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブロキシフェニル基、m-tert-ブロキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェ

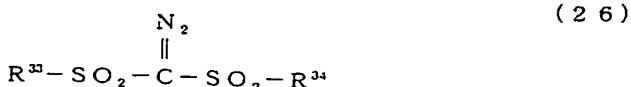
*によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。酸発生剤としては、下記一般式(25)のオニウム塩、式(26)のジアゾメタン誘導体、式(27)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

(25)

ニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

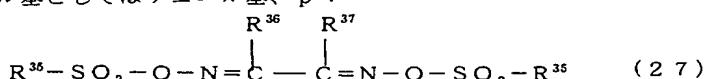
50 【0032】

【化 1 1】



(但し、R²⁹、R³⁰は炭素数1～12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基またはハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基またはハロゲン化アリール基または炭素数7～12のアラルキル基を表す。)

R^{29} , R^{30} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p



(但し、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基またはハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基またはハロゲン化アリール基または炭素数7～12のアラルキル基を表す。また R^{36} 、 R^{37} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{36} 、 R^{37} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。) R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{33} 、 R^{34} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{36} 、 R^{37} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0034】上記酸発生剤として具体例を列挙すると、
例えば、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（p-tert-ブロキシフェニル）フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸（p-tert-ブロキシフェニル）フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（p-tert-ブロキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス（p-tert-ブロキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（p-tert-ブロキシフェニル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸（p-tert-ブロキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス（p-tert-ブロキシフェニル）フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス（p-tert-ブロキシフェニル）スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリ

*-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0033]

【化 1 2】

ニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) - 2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) - 2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - 2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - 2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α - (メタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (トリフルオロメタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (tert-ブチルスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (パーフルオロオクタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (シクロヘキサンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (ベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (p-フルオロベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (キシレンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (カンファースルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-1イール-トリフレート、フタルイミド-1イール-トシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-1イール-トリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-1イール-トシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-1イール-n-ブチルスルホネート等のイミド-1イールスルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

エニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0035】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100重量部に対して0.2~1.5重量部が好ましく、特に0.5~8重量部とすることが好ましい。0.2重量部未満であると露光時の酸発生量が少なく架橋効率が劣る場合があり、1.5重量部を超えると保存安定性が劣化する場合がある。

【0036】更に、反射防止膜の保存安定性を向上させ、あるいはポジ型レジストでアンダーカットプロファイルになったときのパターン矯正をする目的で塩基化合物を添加することもできる。このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。上記塩基性化合物として具体例を列挙すると、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ベンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロベンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンベンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジベンチルアミン、ジシクロヘ

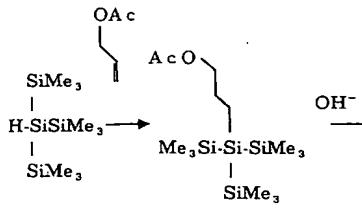
ンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンベンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-e c-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N' - テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルテトラエチレンベンタミン等が例示される。

ジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロビル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-イングゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えはキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、ブテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,1-0-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0038】更に、カルボキシル基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えば、ニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-ブロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-ブロバンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-ブロバンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロバノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチニアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホ

ルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0039】本発明の反射防止膜材料において使用可能な有機溶剤としては前記の珪素原子を含む置換基を含有する化合物、酸発生剤、架橋剤、架橋促進添加剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。その具体例を列挙すると、シクロヘキサン、メチル-2-アミルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；プロピレンジリコールモノメチルエーテル、エチレンジリコールモノメチルエーテル、プロピレンジリコールモノエチルエーテル、エチレンジリコールモノエチルエーテル、プロピレンジリコールジメチルエーテル、ジエチレンジリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンジリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸



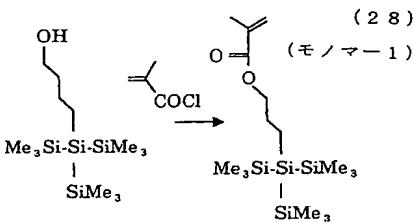
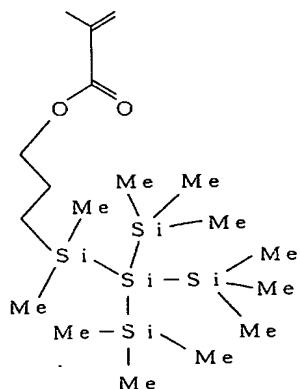
ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンジリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種または2種以上を混合使用できるがこれらに限定されるものではない。本発明においては、これら有機溶剤の中でもジエチレンジリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。溶剤の配合量は、全ベース樹脂100重量部に対して500~10,000重量部とすることが好ましい。

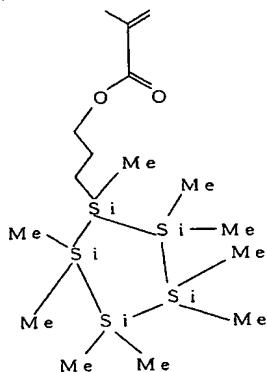
【0040】

【実施例】以下、合成例、重合例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。（以下の化学式中のMeはメチル基を示す）

20 【0041】（珪素含有モノマー1~3の合成）

【化13】

(29)
(モノマー-2)

(30)
(モノマー-3)

下記合成方法に従ってトリス(トリメチルシリル)シランを出発物質として珪素含有モノマーの1、3-トリス(トリメチルシリル)シリルプロピルメタクリレートを合成しこれをモノマー1とした。モノマー1の出発原料のトリス(トリメチルシリル)シランをジメチルトリス(トリメチルシリル)シリルシランに変えて珪素含有モノマー2、ノナメチルシクロペンタシランに変えて珪素含有モノマー3を合成した。

【0042】(重合例)

(ポリマー1～ポリマー5の重合) 500ccのフラスコ中で上記モノマー1を30g、ヒドロキシエチルメタクリレート10g、メチルメタクリレート5gをトルエン120ミリリットルに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNの0.74gを仕込み、60℃まで昇温させて24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製する為に、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈殿させた。更に、得られたポリマーをアセトンに溶かし、メタノール5リットル中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた23gの白色重合体の c_0 -3-トリス(トリメチルシリル)シリルプロピルメタクリレート- c_0 -ヒドロキシエチルメタクリレート- c_0 -メチルメタクリレートは光散乱法により重量平均分子量が9,800g/molであり、GPC溶出曲線より分散度($=M_w/M_n$)が1.90の重合体であることが確認できた。また、ポリマー1の重合法におけるモノマー1をモノマー2に変えた以外は全て同様の方法でポリマー2を得た。また、ポリマー1の重合法におけるモノマー1をモノマー3に変えた以外は全て同様の方法でポリマー3を得た。ポリマー1の重合法におけるモノマー1ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレートの仕込み比率を変えた以外は全て同様の方法でポリマー4および5を得た。

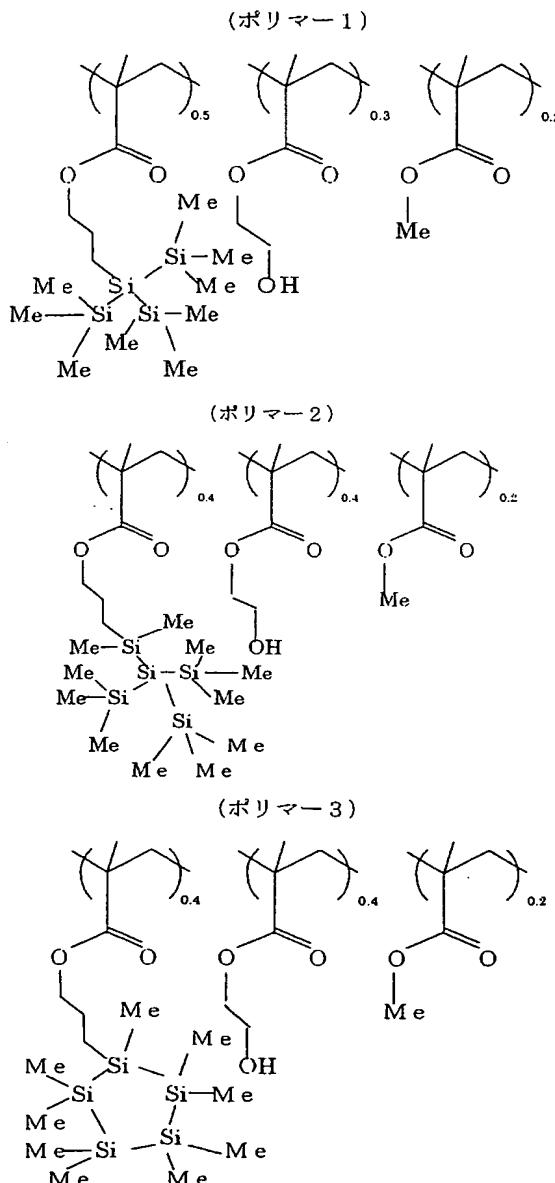
【0043】

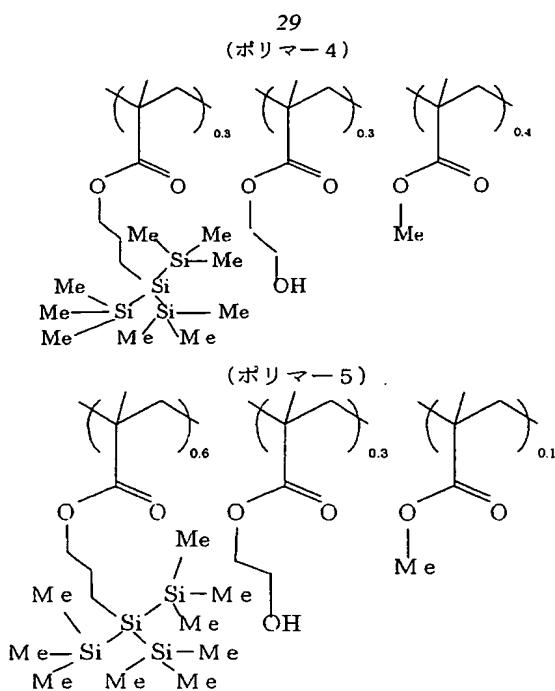
【化14】(ポリマー1～ポリマー5)

20

30

40





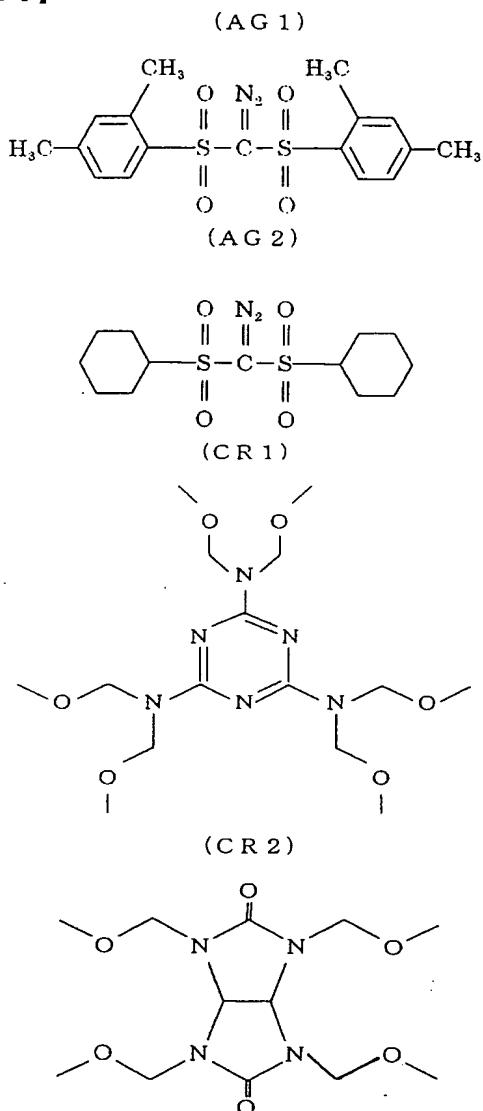
【0044】(実施例) ポリマー1～ポリマー5で示されるシリコーンポリマー、AG1、2(化15参照)で示される酸発生剤、CR1、2(化15参照)で示される架橋剤をFC-430(住友スリーエム社製)0.01重量%を含む溶媒中に表1に示す割合で溶解させ、0.1μmの弗素樹脂製のフィルターでろ過することによって反射防止膜溶液をそれぞれ調製した。反射防止膜溶液をシリコン基板上に塗布して100℃で60秒間、200℃で90秒間、100℃で60秒間の順で、ベークして膜厚100nmの反射防止膜を形成した(以下BARC1～7と略称する)。ソーラー社の分光エリプソーメーターで波長193nmにおけるBARC1～7の屈折率(n, k)を求め結果を表1に示した。次に表2に示す組成でArF用レジストポリマー1～3(化16参照)、酸発生剤PAG1(化16参照)、塩基添加剤、溶媒からなるArF用レジスト液1～3を調製した。このレジスト液を上記反射防止膜BARC1～7が形成されているシリコン基板上に塗布して、100℃で60秒間ベークし、膜厚350nmのレジスト膜層を形成した。次いで、ArF小フィールド露光装置(ニコン社製;NA0.55、σ0.8)で露光し、110℃で90秒間ベーク(PEB)し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で現像

10

し、ポジ型のパターンを得た。得られたパターンの0.15μm/L/Sのパターン形状を観察し、基板付近で裾引きやアンダーカット、インターミキシング現象が起きておらず、矩形のパターンが得られていることを確認した。

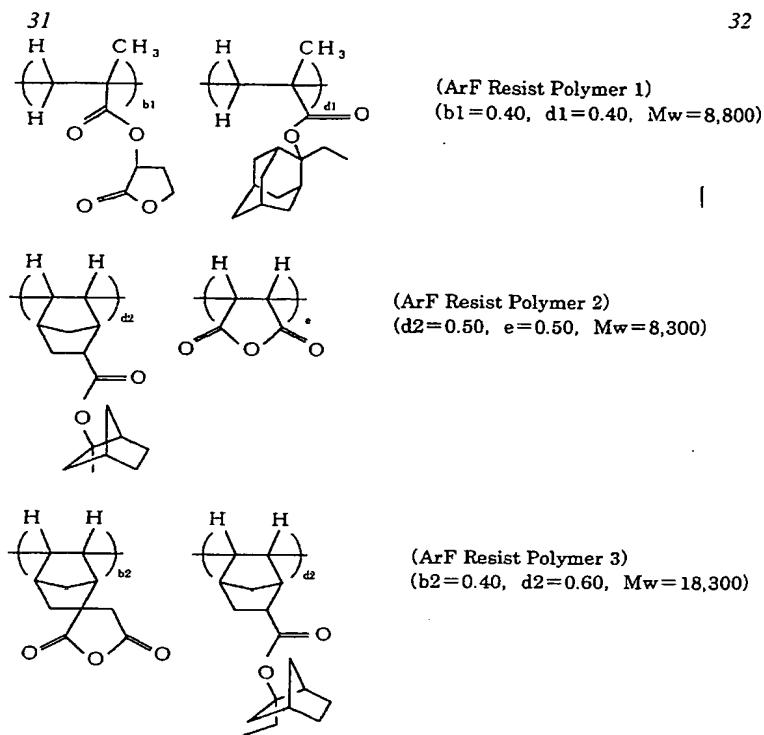
【0045】

【化15】

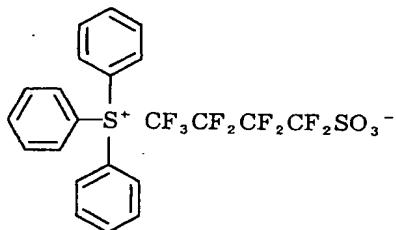


【0046】

【化16】



PAG 1



【0047】次いでドライエッティング耐性のテストを行った。先ず、前記屈折率測定に用いたものと同じ反射防止膜(BARC 1~7)を作製し、また、前記と同様に表2に示す組成でレジスト液を調製し、これらの反射防止膜及びレジスト膜のCHF₃/CF₄系ガスでのエッチ

30

ング試験として、東京エレクトロン株式会社製ドライエッティング装置TE-8500Pを用い、エッティング前後の反射防止膜及びレジストの膜厚差を測定し、結果を表3に示した。エッティング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40 Pa
R Fパワー	1, 300 W
ギャップ	9 mm
CHF ₃ ガス流量	30 ml/min
CF ₄ ガス流量	30 ml/min
Arガス流量	100 ml/min
時間	10 sec

【0048】

【表1】

反射防止膜組成と屈折率

No.	ポリマー (重量部)	架橋剤 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	波長193 nmにおける 屈折率	
					n 値	k 値
B A R C 1	ポリマー 1 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.80	0.40
B A R C 2	ポリマー 2 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.82	0.45
B A R C 3	ポリマー 3 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.84	0.52
B A R C 4	ポリマー 4 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.82	0.51
B A R C 5	ポリマー 5 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.79	0.32
B A R C 6	ポリマー 1 (4.0)	C R 2 (0.5)	A G 1 (0.05)	P G M E A (100)	1.80	0.40
B A R C 7	ポリマー 1 (4.0)	C R 1 (0.5)	A G 2 (0.05)	P G M E A (100)	1.80	0.40

P G M E A : プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート

【0049】

レジスト組成

レジスト液	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶媒 (重量部)
レジスト 1	A r F レジスト ポリマー-1 (100)	P A G 1 (1.0)	トリプチル アミン (0.1)	P G M E A (6.00 0)
レジスト 2	A r F レジスト ポリマー-2 (100)	P A G 1 (1.0)	トリプチル アミン (0.1)	P G M E A (6.00 0)
レジスト 3	A r F レジスト ポリマー-3 (100)	P A G 1 (1.0)	トリプチル アミン (0.1)	P G M E A (6.00 0)

【0050】

【表3】

ドライエッチング速度

反射防止膜、レジスト膜 N o .	C H F ₃ / C F ₄ 系ガスエッチング速度 (n m / s e c .)
B A R C 1	8
B A R C 2	7
B A R C 3	1 0
B A R C 4	1 2
B A R C 5	7
B A R C 6	8
B A R C 7	7
レジスト 1	4
レジスト 2	3
レジスト 3	3

【0051】表1, 3に示すように、何れのB A R Cも屈折率のk値が0.3以上で、十分な反射防止効果を発揮できるだけの吸光係数であり、ドライエッチングの速度もレジストに比べて十分に速い速度である。また、パターニング後のレジスト形状も良好であることが認められた。

【0052】

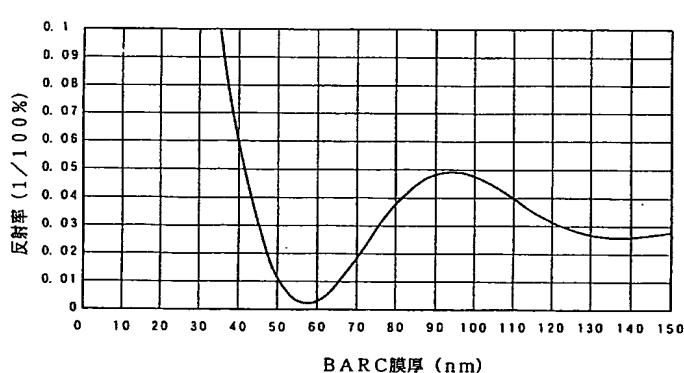
【発明の効果】本発明により、レジストに対してエッチ

ング選択比の高い、即ち、エッチングスピードが速い反射防止膜が得られ、この反射防止膜は十分な反射防止効果を発揮できるだけの吸光係数を有し、また、パターニング後のレジスト形状も良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】反射防止膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.CI.⁷

C 0 8 L 1/08
3/14
5/00
43/04
63/00

識別記号

F I
C 0 8 L 1/08
3/14
5/00
43/04
63/00

テマコト⁸ (参考)

4 J 1 0 0
5 F 0 4 6

Z

C 0 9 K 3/00
 G 0 2 B 1/04
 1/11
 G 0 3 F 7/004 5 0 6
 7/075 5 0 1
 5 2 1
 7/40 5 2 1
 H 0 1 L 21/027

C 0 9 K 3/00
 G 0 2 B 1/04
 G 0 3 F 7/004 5 0 6
 7/075 5 0 1
 5 2 1
 7/40 5 2 1
 G 0 2 B 1/10
 H 0 1 L 21/30 5 7 4

(72) 発明者 長谷川 幸士
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
 内
 (72) 発明者 渡辺 武
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
 内
 (72) 発明者 久保田 透
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
 内
 (72) 発明者 清森 歩
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
 内

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA09 AB16 AC04 AC08
 CC03 CC17 CC20 DA34 EA10
 FA41
 2H096 AA25 AA30 CA06 HA23 LA30
 2K009 AA04 BB04 CC42 DD02
 4H049 VN01 VP05 VQ30 VQ76 VQ84
 VR22 VR23 VS02 VS28 VU20
 4J002 AB001 BQ001 CD012 CD142
 EB117 ED026 ET016 EU027
 EU106 EU186 EV217 EV247
 EV257 EV297 FD142 FD146
 FD157 GH01
 4J100 AB07P AE09P AL08P AL39P
 AM21P AM47P AN04P AR11P
 BA15P BA34P BA80P CA01
 JA01
 5F046 PA07